АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXII

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1948

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва 19, Волхонка 14

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXII, 1948 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

I. УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПОЧКИ

Н. М. Гопштейн

При разборе рамановских и инфракрасных спектров большое значение имеет возможность вычисления частот молекулы при помощи некоторой модели. Такие вычисления применяются в большом числе работ, в частности Кольраушем [1] и его сотрудниками. При этом в основу обычно кладется то или иное упрощенное предположение о характере силового поля, чаще всего центрально-силовая или валентно-силовая модель. Особо рассматриваются так называемые колебания цепочки, т. е. колебания связей и углов C — C, C — N и т. д., причем предполагается, что атомы водорода не влияют на характер колебания, т. е. группы CH_3, CH_2, NH_2 и др. можно рассматривать как один атом соответствующей массы. Все эти приближения вызваны громоздкостью точного расчета и желанием максимально упростить и сделать наглядной картину колебаний. При этом удается подобрать эффективные упругие постоянные, дающие возможность рассчитать спектры отдельных молекул в удовлетворительном согласии с опытом. Однако нельзя сравнивать друг с другом постоянные для разных групп молекул и делать из них выводы о характере связи.

Большинство авторов ограничивалось в своих работах простейшими молекулами. Из расчетов сложных молекул следует упомянуть работу Бартоломе и Теллера [2], впервые разобравших колебания длинных цепей и выяснивших условия появления характеристических частот, и работы Степанова [3], вычислившего на основе валентной модели частоты прямых и разветвленных углеводородов. Хотя этим авторам и удалось приближенно объяснить характер наблюдаемого спектра, но полного согласия с опытом они не получили. Ельяшевичем [4] в ряде работ недавно был развит метод составления и решения уравнений, в принципе, для каких угодно сложных молекул, при любом характере силового поля, и способ учета симметрии молекулы. На основе этого метода Степанов вычислил, в хорошем согласии с опытом, спектры этана, пропана, бутана [5], галоидопроизводных метана [6] и других. При этом он показал, что если положить в основу силовое поле молекулы общего вида, т. е., если предположить, что потенциальная энергия содержит члены не только с квадратами естественных координат (изменений длин связей и валентных углов), но также и члены с произведениями разных координат, то можно определить систему упругих постоянных, общую практически для всех типов молекул, содержащих данную связь. Вычисления Степанова прекрасно объясняют, например, спектр смешанных галоидометанов на основе упругих постоянных, полученных из простых галоидометанов. Такие вычисления, несмотря на хорошие результаты, даваемые ими, все же слишком сложны для применения в повседневной спектроскопической практике, и вычисления при помощи упрощенных моделей сохраняют свое значение. Не давая полной картины спектра, они позволяют без больших затруднений объяснить характер важнейших частот и, в первую очередь, частот цепочки. Настоящая работа ставит своей целью показать, что, вводя при упрощенных расчетах более сложную схему силового поля, можно заранее вычислить

с достаточной точностью частоты цепочки для ряда классов органических соединений.

В данной работе разобраны спектры предельных и циклических углеводородов; в дальнейшем мы рассмотрим также спирты, эфиры, амины и пр.

Метод расчета

Метод расчета, по Ельяшевичу и Степанову [4, 5], заключается в следующем. Пусть положение отдельных атомов в молекуле задано длинами связей и углами между ними.

Вводим в качестве естественных колебательных координат изменения длины связи q_i и угла γ_i. Потенциальная энергия записывается в следующем виде:

$$2V = \sum a_{q_i q_k} q_i q_k + \sum a_{q_i \gamma_k} q_i q_k + \sum a_{\gamma_i \gamma_k} \gamma_i \gamma_k . \qquad (1)$$

Тогда уравнения колебания имеют вид

$$Aq_i - \sum A_{q_i q_k} \frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_i} - \sum A_{q_i \gamma_k} \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma_k \partial q_i} - \sum A_{\gamma_i \gamma_k} \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma_i \partial \gamma_k} = 0, \qquad (2)$$

где $A_{q_i q_k}$, $A_{q_i \gamma_k}$ и $A_{\gamma_i \gamma_k}$ — кинематические коэффициенты взаимодействия, зависящие от масс и расположения атомов. Таблицы их значений даны в работе Ельяшевича [4]. Так как даже для сравнительно простых молекул число координат очень велико (например, у бутана — 36) и сложные молекулы обычно не имеют элементов симметрии, наличие которых сильно упрощает задачу, то будем решать ее приближенно. Сократим число координат, отбрасывая те, влияние которых мы считаем незначительным. В первую очередь это относится к колебаниям атомов водорода. Известно, что влияние одной координаты на колебание другой тем меньше, чем больше разнятся их собственные частоты. Поэтому мы можем пренебречь влиянием валентных колебаний C — H. Остаются деформационные колебания CH; из них колебания антисимметричные или вырожденные относительно связей C — C в первом приближении не будут взаимодействовать с колебаниями C — C. Это — антисимметричные колебания CH_2, HC_3, лежащие в областях 700—900 см$^{-1}$ и 1100—1200 см$^{-1}$, а также вырожденные колебания в области 700—900. Колебания, симметричные относительно связей C — C, лежат у области 1200—1500 см$^{-1}$, и влияние их может быть заметным, особенно на более высоких частотах. По Степанову [5], общее влияние всех водородных колебаний в этане не превышает 20 см$^{-1}$.

Сложнее обстоит дело с деформационными частотами цепочки. Вычисление их усложняется тем, что, ввиду их малости, влияния, которыми можно пренебречь для валентных частот, здесь при деформационных частотах весьма существенны. Поэтому их вычисление в данном приближении не удается. Полностью пренебречь ими нельзя, так как они заметно влияют на валентные частоты C — C. Поэтому было принято промежуточное решение. Если в уравнение (2) подставить значения $\frac{\partial^2 V}{\partial q_i q_k}$ и $\frac{\partial^2 V}{\partial \gamma_i q_k}$ из (1), то уравнения принимают следующий вид:

$$\left(\lambda^2 - \sum_k A_{q_i q_k} a_{q_i q_k} - \sum_k A_{q_i \gamma_k} a_{q_i \gamma_k}\right) q_i -$$
$$- \sum_l q_l \left(\sum A_{q_i q_k} a_{q_l q_k} + \sum A_{q_i \gamma_k} a_{q_l \gamma_k}\right) -$$
$$- \sum \gamma_l \sum \left(A_{q_i q_k} a_{q_k \gamma_l} + \sum A_{q_i \gamma_k} a_{\gamma_l \gamma_k}\right) = 0; \qquad (3)$$

при этом q_i — изменение длин связей С — С, а γ_k — изменение углов между С — С-связями. Мы отбрасываем в этих уравнениях члены с γ_i. Угловые координаты входят в члены с $A_{q_i\gamma_k} a_{q_i\gamma_k}$. Этим частично учитывается влияние деформации угла. Окончательно уравнение колебаний принимает вид

$$\left(\lambda^2 - \sum_k A_{q_iq_k} a_{q_iq_k} - \sum_k A_{q_i\gamma_k} a_{q_i\gamma_k}\right) q_i -$$

$$- \left(\sum_l q_l \left(\sum_k A_{q_iq_k} a_{q_lq_k} + \sum_k A_{q_i\gamma_k} a_{q_l\gamma_k}\right)\right) = 0; \qquad (4)$$

$i = 1,2,\ldots,n$, где n — число связей С — С.

Приводим значения $A_{q_iq_k}$, нужные для данных расчетов согласно формуле (4). Принимаем углы тетраэдрическими, за единицу массы принимаем массу водорода, а за единицу квадрата частоты — 10^5 см$^{-2}$ (рис. 1).

$$A_{q_1q_1} = \frac{1}{6}, \quad A_{q_1q_2} = \frac{1}{36}, \quad A_{q_1\gamma_{12}} = -\frac{\sqrt{8}}{36}. \qquad (5)$$

Далее

$$A_{q_1\gamma_{23}} = \frac{\sqrt{8}}{36}, \quad A_{q_1\gamma_{34}} = \frac{\sqrt{8}}{36}\cos\theta.$$

Последнее выражение $A_{q_1q_1}$ весьма важно для вычислений при наличии поворотной изомерии.

Мы будем учитывать только 4 упругих постоянных:

$$a_{q_1q_1}, \; a_{q_1q_2}, \; a_{q_1\gamma_{12}}, \; a_{q_1\gamma_{23}},$$

определяющих взаимодействие связи с самой собой, с соседней связью, с прилежащим углом и с противолежащим углом. Из них основное значение имеет константа $a_{q_1q_1}$, которая только и учитывалась в валентной схеме. Для определения постоянных можно воспользоваться или подходящими колебаниями, в которых влияние данной постоянной наибольшее, или подобрать значения, наилучшим образом удовлетворяющие частотам ряда молекул. Мы выбираем первый способ. При расчете возникает вопрос о массе, которую следует приписать группам CH_3, CH_2, CH. Обычно группе CH_3 приписывают массу 15. Однако оказывается, что лучшие результаты получаются, если всем группам CH_3, CH приписать одну и ту же массу 12.

$$A_{q_1q_1} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad A_{q_1q_2} = -\frac{\varepsilon_0}{3}, \quad A_{q_1\gamma_{12}} = -\frac{\sqrt{3}}{3}\varepsilon_0, \quad A_{q_2\gamma_{13}} = \frac{\sqrt{8}}{3}\varepsilon_0, \quad A_{q_1\gamma_{34}} = \frac{\sqrt{8}}{3}\varepsilon_0 \cos\theta$$

Рис. 1

Постоянную $a_{q_1q_1}$ мы определим из частоты этана

$$\lambda^2 = 9{,}862 = \frac{a_{q_1q_1}}{6},$$

отсюда $a_{q_1q_1} = 59{,}17$. Постоянные $a_{q_1q_2}$, $a_{q_1\gamma_{12}}$ и $a_{q_1\gamma_{23}}$ более сказываются в некоторых колебаниях тетраметилметана $C(CH_3)_4$. При этом положим (что довольно хорошо подтверждается)

$$a_{q\gamma_1} = a_{q\gamma_{1\,34}}$$

Введем сокращенные обозначения:

$$\frac{a_{q_1q_1}}{36}=\alpha,\qquad \frac{a_{q_1q_2}}{36}=\beta,\qquad \frac{a_{q_1\gamma_{12}}}{36}\sqrt{8}=p,$$

тогда частоты $C(CH_3)_4$: симметричная $3\alpha+9\beta=5{,}343$; вырожденная $7(\alpha-\beta)-8p=8{,}434$, откуда

$$\alpha=1{,}642,\quad \beta=0{,}0456,\quad p=0{,}344. \tag{6}$$

Значения этих упругих постоянных, естественно, отличаются от найденных Степановым [5] ввиду приближенного характера всего решения.

Частоты простейших молекул

Покажем применение метода расчета на ряде простейших молекул, для которых отнесение частот известно из других источников.

Для пропана

$$\lambda_s^2=5(\alpha+\beta)-2p,\quad \lambda_{as}^2=7(\alpha-\beta),$$

где $\lambda_{выч}$ 880 1053; расхождение не превышает 15 $см^{-1}$; $\lambda_{набл}$ [5] 867 1053.

Бутан может иметь различные поворотные изомеры. Если ввести угол θ, определяющий конфигурацию молекулы, как это сделано в формуле [5], то уравнения частот бутана: антисимметричной

$$\lambda^2=6\alpha-p(1+\cos\theta),$$

симметричных

$$\begin{vmatrix}\lambda^2-6\alpha+2\beta+p(1-\cos\theta) & \alpha-6\beta+p(1-\cos\theta)\\ 2\alpha-12\beta+2p & \lambda^2-6\alpha+2\beta+2p\end{vmatrix}=0$$

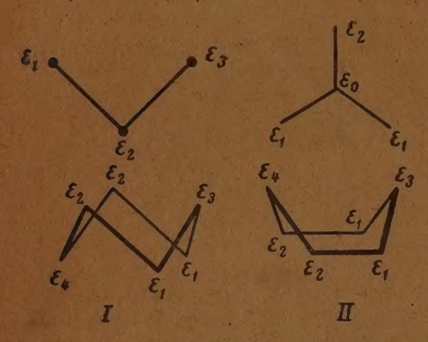


Рис. 2

Действительная форма бутана нам неизвестна. Предположим, что существуют «левые»- и «транс»-изомеры (рис. 2) с $\theta=60$ и $180°$.

Сравнивая вычисленные частоты с наблюдаемыми, мы видим, что всем шести вычисленным частотам отвечают рамановские линии, интенсивности которых расположены в нужном порядке. В инфракрасном спектре газообразного бутана мы должны ожидать одну полосу «транс»-формы и три «левой» формы, что действительно и имеет место. Кроме того, наблюдается слабая полоса 890, повидимому, водородная. Мы можем с большой вероятностью утверждать, что бутан является смесью двух форм — «левой» и «транс».

Частоты, отвечающие «цис»-форме, не наблюдаются. Изобутан имеет две частоты:

симметричную	$\lambda^2=4(\alpha+2\beta)-p$	$\lambda_{выч.}$	990	810
вырожденную	$\lambda^2=7(\alpha-\beta)-4p$	$\lambda_{набл.}$	964	795 [7]

Расхождение <26 $см^{-1}$.

Разберем теперь некоторые циклические углеводороды. Для циклопропана частота

K симметричная	$\lambda^2 = 9\ (\alpha + 2\beta)$	$\lambda_{выч.}$	1 244 875
K вырожденная	$\lambda^2 = \frac{9}{2}(\alpha - \beta) - \frac{9}{4}\sqrt{6p}$	$\lambda_{набл.}$	1 188 867

Вообще частоты правильного n-угольника (при $n > 3$) даются выражением:

$$\lambda^2 = (6\alpha + 12\beta \cos k\varphi)(1 - \cos\varphi \cos k\varphi) - \frac{3\sqrt{2}}{2} p \sin\varphi (1 - \cos k\varphi),$$

где $\varphi = 2\pi/n$ и $k = 0, 1, \ldots, n-1$. Частота $k=0$ — полносимметричная, $\lambda^2 = (6\alpha + 12\beta)(1 - \cos\varphi)$ при n четном $k = \frac{n}{2}$ простая; остальные дважды вырождены.

Для циклобутана (симметрия D_4)

A_1 $\lambda^2 = 6\alpha + 12\beta$	
E $\lambda^2 = 6\alpha - 3\sqrt{2p}$	Спектр циклобутана не наблюдается
B_1 $\lambda^2 = 6\alpha - 12\beta$	

Вычисленные частоты 1022 982 917

Для циклопентана

$\lambda_{выч.}$	849	873	1 061
$\lambda_{набл.}$	888	—	1 032

Как видим, для напряженных углеводородов согласие с наблюдением несколько хуже, но все же достаточно хорошее для отнесения частот. Расхождение, в основном, объясняется тем, что в наши постоянные в неявном виде входит влияние водородных частот. При деформации эти влияния изменяются и для напряженных циклов следовало бы пользоваться особой системой постоянных.

Циклогексан, как известно, может существовать в двух формах — «ванны» и «кресла». Данные поляризации раман-линий по Кольраушу [10] указывают на наличие симметричной формы «кресло». Частоты этой формы с симметрией D_{3d}:

	$\lambda_{выч.}$	$\lambda_{набл.}$ рамановские	$\lambda_{набл.}$ инфракрасные
A_{2g} $\lambda^2 = 4\ (\alpha + 2\beta) - 2p$	790	801	793
E_u $\lambda^2 = 5\ (\alpha + \beta) - 3p$	861	—	865
E_g $\lambda^2 = 7\ (\alpha - \beta) - 2p$	1 025	1 028	1 027
B_{2u} $\lambda^2 = 8\ (\alpha - 2\beta)$	1 114	—	—

В рамановском спектре активны A_{2g} и A_g, что и наблюдается. В инфракрасном активно только 865, но наблюдаются все три частоты, так как правила отбора нарушены в жидкости, вероятно, в результате междумолекулярного взаимодействия. Частота B_{2u} запрещена в обоих случаях. Кроме того, в инфракрасном спектре имеем частоту 907, повидимому водородную. Циклогексан в форме «ванны» имеет 6 частот, все активные. Вычисление дает для них:

800 852 871 1010 1019 1121

Разница проявляется только в небольшом расщеплении вырожденных частот. В действительности расщепление может быть еще меньшим, и поэтому выводы на основании числа и поляризации линий не очень надежны.

Из высших циклических углеводородов описаны только рамановские спектры циклогептана и циклооктана [11], причем в области частот

кольца приведены только по две линии. Циклогептан не может иметь симметрию выше чем C_s и должен давать все 7 частот. Циклооктан может иметь симметрию D_{4d} и давать 3 частоты. Для $2n$-членного ненапряженного кольца с симметрией D_{nd} -частоты даются формулой:

$$\lambda^2 = 2\alpha(3 - \cos k\varphi) - 2\beta(1 - 6\cos k\varphi + \cos 2k\varphi) -$$

$$- 2p\,[1 - \cos k\varphi - 2\cos 2k\varphi + 3\cos\varphi(\cos k\varphi + \cos 2k\varphi)],$$

где $\varphi = \frac{\pi}{n}$. При $k = 0$ имеем полносимметрические колебания

$$\lambda^2 = 4(\alpha + 2\beta) - 2p(6\cos\varphi - 2)$$

	$k = 0$	1	2	3	4
$\lambda_{выч.}$	730	832	953	1 057	1 113
$\lambda_{набл.}$	700	—	993	—	—

Согласие не очень хорошее, и остается неясным, имеет ли циклооктан симметрию D_{4d} или же он вытянут, как высшие циклические углеводороды.

Выводы

Мы показали на ряде примеров, относящихся к разнообразным типам углеводородов, возможность вычисления приближенным способом частот колебаний цепочки с точностью, достаточной для однозначного отнесения наблюдаемых линий спектра, а в некоторых случаях даже и для выводов о пространственном расположении атомов. Разберем подробнее, что нового дает данный метод по сравнению с применявшимися прежде, т. е. в какой мере введение упругих постоянных β и p влияет на вычисленную частоту.

Ниже в табл. 1 приведены частоты некоторых молекул (наблюдаемые и вычисленные разными способами) пропана, изобутана, тетраметилметана, циклопентана, циклогексана и верхний и нижний предел частот вытянутой цепочки нормальных парафинов. Последние величины введены для сравнения; наблюдаемые значения их можно оценить только косвенно. Степанов в своей работе [3] дает границу 810 и 1140. У нас результат получается резко отличный, а именно 647 и 1113. По данным Кольрауша [12] у $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$ мы имеем частоты, которые можно отнести к колебанию цепочки в пределах 710—1080. Однако в области 700—750 лежат деформационные колебания групп CH_2, и часть низких частот следует отнести за их счет. Косвенным указанием на низший предел могут служить симметрические колебания высших циклических углеводородов, могущих служить моделью бесконечной, но несколько искривленной цепочки. У циклогептана имеем частоту 728, у циклооктана 700 — добольно близкую к вычисленному нами пределу. В первом столбце таблицы проведено название молекулы, во втором — наблюдаемые частоты, в третьем — аналитическое выражение для частоты, в четвертом столбце приведена частота, вычисленная по этой формуле, в пятом столбце даны частоты λ_1, полученные при помощи только одной постоянной α, определенной из частоты этана. Как видим, результат получается всегда хуже, чем при более точных расчетах, а часто и совершенно бессмысленный, особенно для разветвленных углеводородов [у $CH(CH_3)_3$ вместо 965 и у $C(CH_3)_4$ вместо 921 получается 1072]. Следует отметить, что для пределов частот мы получаем при этом 817 и 1142 — результат, совпадающий с полученным Степановым [3]. В столбце шестом табл. 1 даны λ_2, полученные при помощи только постоянной α при отнесении к группам CH_3, CH_2, CH соответственно массы 15, 14, 13. Расхождение с наблюдаемыми частотами в этом случае еще больше. Таким образом, мы видим, что постоянные β и p играют весьма существенную роль при вычислении частот и

пренебрегать ими ни в коем случае нельзя. Возникает вопрос, в какой мере точно определены эти постоянные и нельзя ли их подбором еще улучшить результат.

Таблица 1

Молекула	$\lambda_{набл.}$	$\lambda^2_{выч.}$	$\lambda_{выч.}$	λ_1	λ_2	$d\lambda/d\beta$	$1/10\ d\lambda/dp$
C_3H_8	867	$5(\alpha+\beta)-2p$	861	905	917	+10	−4
	1 053	$7(\alpha-\beta)$	1 039	1 072	1 098	−14	0
$CH(CH_3)_3$	795	$4(\alpha+2\beta)-p$	810	817	825	+20	−2
	964	$7(\alpha-\beta)-4p$	990	1 072	1 032	−12	−7
$C(CH_3)_4$	731	$3\alpha+9\beta$	731	702	702	+30	0
	918	$7(\alpha-\beta)-8p$	918	1 072	1 142	−12	−14
Циклопентан	888	—	849	827	865	—	—
	1 032	—	1 061	1 110	1 160	—	—
Циклогексан	801	$4(\alpha+2\beta)-2p$	790	817	848	+20	−4
	865	$5(\alpha+\beta)-3p$	861	905	940	+10	−6
Высший и низший предел частот цепочки	1 028	$7(\alpha-\beta)-2p$	1 025	1 072	1 118	−12	−3
	—	$4\alpha+8\beta-8p$	647	817	825	+30	−20
	—	$8(\alpha-2\beta)$	1 113	1 142	1 190	−5	0

В столбцах седьмом и восьмом приведены изменения частот в $см^{-1}$ при изменении β на 100% и p на 10%. Как видно из приведенных чисел, частоты мало чувствительны к некоторому изменению постоянных. Можно считать, что β определено с точностью $\pm 50\%$, а $p \pm 10\%$, и более точное их определение результата заметно не улучшит. Поэтому при определении β и p не делалось попыток улучшить их значения при помощи обработки большого числа молекул, а были приняты значения, полученные из $C(CH_3)_4$.

Рассмотрим, наконец, постоянную $p' = \frac{\sqrt{8}}{36} a_{q_1\gamma_{22}}$, определяющую взаимодействие связи с противолежащим углом. Было принято $p' = -p$, что, повидимому, близко к действительности; p' входит в выражения частот разветвленных молекул, главным образом для антисимметрических колебаний. Для частот 964 $см^{-1}$ изобутана мы наблюдаем заметное расхождение с вычисленным значением 990. Это расхождение не может быть уменьшено подбором p и p'. В самом деле, при сравнении выражений

$$\lambda_1^2 = 7(\alpha-\beta) \text{ для 1 053 пропана}$$

$$\lambda_2^2 = 7(\alpha-\beta) - 2(p-p') \text{ для 964 изопропана}$$

$$\lambda_3^2 = 7(\alpha-\beta) - 4(p-p') \text{ для 921 тетраметилметана}$$

должно иметь место соотношение:

$$\frac{\lambda_1^2+\lambda_3^2}{2} = \lambda_2^2,$$

которое и дает $\lambda_2^2 = 990$. Повидимому, для значения 964 в этом случае имеет место повышенное влияние тех факторов, которыми мы пренебрегали при выводе всех наших формул.

Полученные нами постоянные нельзя сравнивать с данными Степанова [5] ввиду совершенно разных предпосылок, положенных в основу расчета. Наши постоянные являются некоторыми эффективными величинами, введенными для целей расчета, и не отражают действительной картины силового поля в молекуле.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступила
7. III. 1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlrausch, Der Smekal — Raman Effekt.
2. Bartholome u. Teller. Z. Phys. Chem., B. **19**, 366.
3. Степанов, Журн. физ. хим., **14**, 474, 1940.
4. Ельяшевич, Журн. физ. хим., **15**, 831 и 847, 1941.
5. Степанов, Журн. физ. хим., 15, 865, 1941; Ельяшевич, Степанов ДАН **32**, 481, 1936.
6. Степанов, Журн. физ. хим., 20, 917, 1946.
7. Magat, Tables annuelles.
8. Lecomte, C. r. **206**, 1174.
9. Lecomte, Lambert, Ann. Phys., 18, 329, 1932.
10. Kohlrausch, Z. Phys. Chem., B. **31**, 382.
11. Canals, Crodchot, Cauquil, C. r., **194**, 1574.
12. Kohlrausch, Z. Phys. Chem., B. **26**, 209.

II. ПРИБЛИЖЕННОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ СПИРТОВ, ЭФИРОВ И АМИНОВ

Н. М. Гопштейн

В предыдущей статье был описан способ вычисления частот углеродной цепочки и было показано, что они зависят от четырех постоянных, определяющих взаимодействие координат и углов. В данной статье этот метод переносится на молекулы, содержащие одиночные связи с атомами N и O, т. е. спирты, эфиры, амины и некоторые сходные классы соединений.

Способ расчета

Общая схема расчета описана в статье 1. Для вычисления частот кроме упругой постоянной связи нам надо знать постоянные взаимодействия с прилежащими связями и различными углами. Число постоянных при этом сильно возрастает. В то же время экспериментальный материал далеко не отличается полнотой. Поэтому определение всех постоянных из экспериментальных данных не представляется возможным и приходится прибегать к некоторым косвенным соображениям. Хорошо известна близкая аналогия между спектрами соединений, содержащих O и N, и углеводородами сходного строения. Сходство спектров говорит о близости и упругих постоянных. Собственные частоты связей C — O, C — N, N — O и т. д. также близки к частоте связи C — C.

В первой статье мы ввели четыре упругих постоянных: $a_{q_1q_1}$, $a_{q_1q_2}$, $a_{q_1\gamma_{12}}$, $a_{q_1\gamma_{23}}$. Постоянная $a_{q_1q_1}$, главным образом определяющая частоту, может быть легко вычислена из валентных частот молекул $CH_3 — X$. Для вычисления остальных постоянных мы не имеем достаточного материала, но, как было показано, их точные значения не нужны, так как эти постоянные незначительно влияют на результат. Сходство спектров рассматриваемых соединений и соответствующих углеводородов говорит о близости этих постоянных к постоянным для C — C-связей, и мы примем для них те же значения, которыми пользовались при вычислении частот для углеводородов. Таким образом, принимается, что постоянная взаимодействия любой связи q_1 с соседней с ней связью q_2

$$a_{q_1q_2}=36\beta; \qquad \beta=0{,}0456.$$

Взаимодействие с прилежащим углом:

$$a_{q_1\gamma_{12}}=\frac{36}{\sqrt{8}}p; \quad p=0{,}334.$$

Для взаимодействия с противолежащим углом $a_{q_1\gamma_{23}}$ у углеводородов было принято значение $a_{q_1\gamma_{12}}$. Для связей другого типа это значение несколько велико, но мы его сохраним в этих грубых расчетах.

Массу OH считаем равной 16, массы NH_2, NH равными 14. В кинематические коэффициенты входят кроме масс еще и длины связей. На основа-

нии тех же соображений мы пренебрегаем небольшой разницей в длине связей $C-C$, $C-O$ и $C-N$.

Углы между связями у кислорода и азота могут меняться в более широких пределах, чем у углерода; в том же грубом приближении мы, однако, считаем их тетраэдрическими.

На рис. 1 представлены необходимые кинематические коэффициенты для тетраэдрических углов.

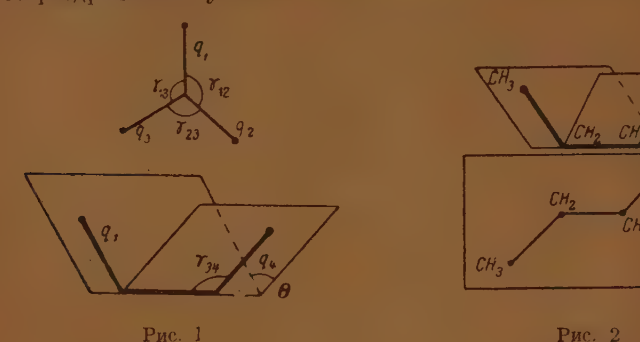


Рис. 1 Рис. 2

Как и раньше, за единицу массы принимаем массу H-атома, за единицу длины — длину $C-C$-связи и за единицу квадрата частоты 10^5 см$^{-2}$.

Собственные частоты двухатомных молекул [1, 2] следующие:

Молекула	Частота	$\Delta=\lambda^2_{xy}-\lambda^2_{C-C}$	Молекула	Частота	$\Delta=\lambda^2_{xy}-\lambda^2_{C-C}$
CH_3-CH_3	993	0	$HO-OH$	875	−2,10
CH_3-OH	1 032	0,831	$[H_3\overset{+}{N}-\overset{+}{N}H_3]Cl_2$	1 036	0,914
CH_3-NH_2	1 037	0,913	$[H_2N-\overset{+}{N}H_3]Cl$	965	−0,550
$[CH_3-\overset{+}{N}H_3]Cl$	995	0,039	NH_2-OH	921	0,380
H_2N-NH_2	876	2,10	$[H_3\overset{+}{N}-OH]Cl$	1 006	0,151

Включенные в таблицу аммонийные производные имеют частоты, отличные от частот трехвалентного азота. Если считать, что в растворах они полностью ионизированы, то изменение частоты не может быть объяснено действием кислотного остатка, и мы считаем связь с $\overset{+}{N}$ как особую, отличную от связи с N. Перекиси водорода приписываем строение $HO-OH$ и частоту 875 относим к колебанию $O-O$. Подчеркивая сходство рассматриваемых молекул с соответствующими углеводородами, при составлении уравнений мы в дальнейшем будем выделять члены общие с присутствующими в уравнении, соответствующем углеводороду, и влияние замены C на O или N представлять в виде малых поправок. Вместо постоянной $a_{q_1q_1}$ удобнее пользоваться собственной частотой колебания соответствующей связи, так как эти частоты значительно меньше отличаются друг от друга, чем $a_{q_1q_1}$. Поэтому вводим величину

$$\Delta=\lambda^2_{xy}-\lambda^2_{C-C}\,.$$

Изменение массы характеризуем выражением

$$\delta=\frac{m_x-12}{m_x}=1-12\varepsilon_x,$$

причем Δ и δ считаем малыми и при расчетах пренебрегаем степенями этих величин выше первой.

Примеры вычисления частот

Разберем трехатомные цепи $x - y - z$ (рис. 2). При введенных выше предположениях частоты их даются выражением

$$\lambda^2 = 6\alpha - \beta - p + \left\{(\beta + p)\,\delta_2 + \frac{\Delta_{12} + \Delta_{23}}{2}\right\} \pm \Big[\alpha - 6\beta + p +$$

$$+ \left\{\frac{\Delta_{12} + \Delta_{23}}{12} - \delta_2\left(\frac{\alpha}{2} - 3\beta + 2p\right) + (\delta_1 + \delta_3)\left(\frac{\alpha}{4} + \frac{3}{2}\right)\right\}\Big]$$

или, подставляя численные значения,

$$\lambda^2 = 9{,}473 + \left\{0{,}390\,\delta_2 + \frac{\Delta_{12} + \Delta_{23}}{2}\right\} \pm$$

$$\pm \left[1{,}713 + \left\{\frac{\Delta_{12} + \Delta_{23}}{12} - 1{,}374\,\delta_2 + 0{,}476\,(\delta_1 + \delta_2)\right\}\right]$$ [1]

Для этилового спирта $\Delta_{12}=0$, $\Delta_{23}=0{,}831$, $\delta_1 = \delta_2 = 0$, $\delta_3 = \frac{1}{4}$. Получаем частоты 892 и 1082. В спектре этилового спирта наблюдаем частоты:

Рамановский спектр [2]	814(0)	883(10)	1051(5)	1096(3)
Инфракрасный спектр [3]		873 средн.	1030 сильн.	1086 сильн.

Отнесение частоты 883 не вызывает сомнений. В качестве антисимметрической частоты можно принимать 1051 и 1096. Более вероятным является отнесение 1051, очень сильной частоты в инфракрасном спектре, к водородным колебаниям. Получаем очень близкое согласие вычисленных и наблюдаемых величин.

Диметиловый эфир. Вычисленные частоты 941, 1091. Наблюдаются частоты 930(2) и 1102 (0).

Диметиловый эфир. Вычисленные частоты 941, 1091. Наблюдаются частоты 930 (2) и 1102 (0).

Этиламин. Вычисленные частоты 898, 1085. Наблюдаются [3] частоты 885 (3), 900 (2), 1092 (2). Обе первые частоты близки к симметричной и сделать выбор между ними трудно.

Солянокислый этиламин $[C_2H\overset{+}{N}H_3]Cl$. Вычисленные частоты 878 1061; наблюдаются частоты в растворе 873 (5) и 1074 (4) по [4].

Диметиламин. Вычисленные частоты 936 и 1100; наблюдаются частоты 935 (4) и 1078 (0) по [2].

Солянокислый диметиламин. Вычисленные частоты 895 и 1048, наблюдаются частоты по [4] 895 (4) и 1029 (2).

Метилгидразин. Вычисленные частоты 853 и 1022, наблюдаются по [4] 819 (4), 975 (1), 1010 (1), 1092 (36).

Как видно из этих примеров, согласие получается хорошее. Для симметричной частоты (за исключением случая метилгидразина) расхождение не превосходит 10 см$^{-1}$, антисимметричной — 20 см$^{-1}$. Хорошо передаются относительные смещения частот разных соединений по сравнению с пропаном.

Перейдем к четырехатомным цепям. Так же, как в бутане, здесь возможна поворотная изомерия. Преимущественно, повидимому, существуют формы с $\theta = 60°$ и реже с $\theta = 180°$ («транс»). Частоты четырехатомной цепи мы получаем аналогично предыдущему. Привожу численные данные:

---

[1] Члены, стоящие вне фигурных скобок, дают частоты пропана 880 и 1053. В скобки заключены поправочные члены.

при $\theta = 60°$:

$$\lambda_1^2 = 7{,}030 + 0{,}167(\Delta_{12} + \Delta_{34}) + 0{,}418\Delta_{23} - 0{,}325(\delta_1 + \delta_4) + 0{,}581(\delta_2 + \delta_3);$$
$$\lambda_2^2 = 9{,}346 + 0{,}5(\Delta_{12} + \Delta_{34}) + 0{,}259(\delta_2 + \delta_3);$$
$$\lambda_3^2 = 11{,}654 + 0{,}333(\Delta_{12} + \Delta_{34}) + 0{,}582\Delta_{23} + 0{,}325(\delta_1 + \delta_4) - 0{,}060(\delta_2 + \delta_3).$$

при $\theta = 180°$:

$$\lambda_1^2 = 6{,}428 + 0{,}186(\Delta_{12} + \Delta_{34}) + 0{,}392\Delta_{23} - 0{,}416(\delta_1 + \delta_4) + 0{,}686(\delta_2 + \delta_3);$$
$$\lambda_2^2 = 9{,}862 + \frac{\Delta_{12} + \Delta_{34}}{2};$$
$$\lambda_3^2 = 11{,}738 + 0{,}314(\Delta_{12} + \Delta_{34}) + 0{,}608\Delta_{23} + 0{,}416(\delta_1 + \delta_4) + 0{,}094(\delta_2 + \delta_3).$$

Получаем выражения в виде поправок к частотам. При вычислении спектра бутана мы видели, что в области 1000—1100 $см^{-1}$ частоты получаются завышенными. Можно улучшить результат, если взять в качестве исходных данных вместо вычисленных экспериментальные значения для бутана:

при $\theta = 60°$ $\begin{cases} 6{,}939 \\ 9{,}063 \\ 11{,}172 \end{cases}$ при $\theta = 180°$ $\begin{cases} 6{,}162 \\ 9{,}643 \\ 11{,}449 \end{cases}$

Это дает некоторое улучшение результатов в области 1000—1100 $см^{-1}$.

Для «цис»-форм частоты должны лежать в областях 870—900, 940—980 и 1040—1070.

П р о п и л о в ы й с п и р т. Вычисленные частоты 838, 972, 1072 при $\theta = 60°$; 785, 1002, 1088 при $\theta = 180°$.

Наблюдаются [6]:

756 (4)	857 (10)	888 (8)	967 (4)	1045 (5)	1064 (4)	1100 (6)
—	0,16	0,31	0,78	—	0,54	—

Отнесение трех частот с $\theta = 60°$ не вызывает сомнений, наличие других изомеров не столь ясно.

Э т и л е н г л и к о л ь. Вычисленные при $\theta = 60°$: 840, 895, 1090; наблюдаются 865 (7), 960 (00), 1035 (5), (1070—1090).

М е т и л э т и л о в ы й э ф и р. Вычисленные при $\theta = 60°$: 881, 975, 1082; данные о раман-спектре отсутствуют.

П р о п и л а м и н. Вычисленные при $\theta = 60°$; 839, 975, 1072; наблюдаются [6] 835 (2), 867 (3), 978 (3), 1029 (1), 1072 (5), 1099 (26).

Э т и л е н д и а м и н. Вычисленные при $\theta = 60°$: 845, 1000, 1090; наблюдаются 833 (2), 982 (1), 1100 (2).

С о л я н о к и с л ы й п р о п и л а м и н. Вычисленные при $\theta = 60°$: 830, 951, 1056; наблюдаются [5] 833 (2), 870 (3), 955 (1), 1050 (3).

М е т и л э т и л а м и н. Вычисленные 881, 985, 1085; данные наблюдений отсутствуют.

1, 2-Д и м е т и л г и д р а з и н. Вычисленные при $\theta = 60°$: 807, 1005, 1098. Для спектра 1, 2-диметилгидразина имеются измерения Кольрауша [6], дающего частоты для жидкости: 810 (2в), 925 (2в), 1010 (1в), 1025 (1в), 1096 (3в).

Вест и Киллингсворс [7] на основании вычисления дипольного момента нашли, что θ близко к 90°.

На разобранных примерах мы видим, что вычисление хорошо передает поведение неразветвленных гетероцепей. Отметим, что все приведенные примеры хорошо согласуются с наблюдением, если принять угол $\theta = 60°$.

Разберем теперь некоторые разветвленные цепи. Частоты цепи $x\begin{matrix} \diagup y_1 \\ - y_2 \\ \diagdown y_3 \end{matrix}$ получаются из частот изобутана. При этом при разных y_1, y_2, y_3 частота 965 расщепляется на две.

Мы разберем только молекулы вида $xy_2(y_1)_2$, так как в общем случае получающиеся формулы весьма сложны (рис. 2).

Частоты:

$$\lambda_1^2 = 4(\alpha + 2\beta) - p + \frac{2}{9}(2\Delta_{01} + \Delta_{02}) - \frac{1}{3}(\alpha + 6\beta)(2\delta_1 + \delta_2) + $$
$$+ 2(\alpha - 2\beta + p)\delta_0;$$
$$\lambda_{2,3}^2 = 7(\alpha - \beta) - 4p + \left\{\frac{7}{18}(2\Delta_{01} + \Delta_{02}) + \left(\frac{\alpha}{6} + \beta\right)(2\delta_1 + \delta_2) + \right.$$
$$\left. + \delta_0\left(4p + 4\beta - \frac{\alpha}{2}\right)\right\} \pm \left\{\frac{7}{18}(\Delta_{01} - \Delta_{02}) + \left(\frac{\alpha}{6} + \beta\right)(\delta_1 - \delta_2)\right\}$$

или, численно:

$$\lambda_1^2 = 6{,}59 + \frac{2}{9}(2\Delta_{01} + \Delta_{02}) - 0{,}638(2\delta_1 + \delta_2) + 1{,}895\,\delta_0;$$
$$\lambda_{2,3}^2 = 9{,}79 + \left\{\frac{7}{18}(2\Delta_{01} + \Delta_{02}) + 0{,}317(2\delta_1 + \delta_2) + 0{,}74\,\delta_0\right\} \pm$$
$$\pm \left\{\frac{7}{18}(\delta_{01} + \Delta_{02}) + 0{,}317(\delta_1 + \delta_2)\right\}.$$

Частоты колебаний молекул $(CH_3)_2CHX$ совпадают с частотой 965 изобутана. Вычисление дает завышенное значение 990.

И з о п р о п и л о в ы й с п и р т. Вычисленные частоты: 813, 990, 1031; наблюдаются по [7]: 817 (8), 950 (5в), 1043 (0).

И з о п р о п и л а м и н. Вычисленные: 818, 990, 1026; наблюдаются по [7]: 809 (10), 946 (4в), 1034 (3).

1,1-Д и м е т и л г и д р а з и н $(CH_3)_2NH - NH_2$. Вычисленные: 821, 935, 1050; наблюдаются по [5]: 802 (5), 949, 1002 (1); 1050 (0).

Т р и м е т и л а м и н. Вычисленные: 862, 1046; наблюдаются: 828 (4в), 1039 (3).

С о л я н о к и с л ы й т р и м е т и л а м и н. Вычисленные: 831, 997; наблюдаются по [4]: 821 (5), 987 (4).

Рассмотрим молекулы $xy_2(y_1)_3$. Частоты получаем из частот тетраметилметана:

$$\lambda_1^2 = 3(\alpha + 3\beta) + \frac{1}{8}(3\Delta_{01} + \Delta_{02}) + \left(\frac{3\alpha}{2} - 7\beta\right)\delta_0 - \frac{3}{4}\left(\frac{\alpha}{2} + 3\beta\right)(3\delta_1 + \delta_2);$$
$$\lambda_2^2 = 7(\alpha - \beta) - 8p + \frac{7}{6}\Delta_{01} + \left(\frac{\alpha}{2} + 3\beta\right)\delta_1 + \left(5\beta + 8p - \frac{\alpha}{2}\right)\delta_0;$$
$$\lambda_3^2 = 7(\alpha - \beta) - 8p + \frac{7}{24}(\Delta_{01} + 3\Delta_{02}) + \left(5\beta + 8p - \frac{\alpha}{2}\right)\delta_0 +$$
$$+ \frac{1}{4}\left(\frac{\alpha}{2} + 3\beta\right)(3\delta_2 + \delta_1),$$

или, численно:

$$\lambda_1^2 = 5{,}34 + \frac{1}{8}(3\Delta_{01} + \Delta_{02}) + 2{,}14\,\delta_0 - 0{,}72\,(3\delta_1 + \delta_2);$$

$$\lambda_2^2 = 8{,}48 + \frac{7}{6}\Delta_{01} + 2{,}16\,\delta_0 + 0{,}958\,\delta_1;$$

$$\lambda_3^2 = 8{,}48 + \frac{7}{24}(\Delta_{01} + 3\Delta_{02}) + 2{,}16\,\delta_0 + 0{,}24\,(3\delta_2 + \delta_1).$$

Третичный изобутиловый спирт. Вычисленные частоты: 731, 921, 719; наблюдаются по [8]: 750, 912, 1012.

$[(CH_3)_3\overset{+}{N}OH]Cl$. Вычисленные: 744, 938, 1000; наблюдаются по [4]: 754 (7), 947 (7).

$[(CH_3)_4\overset{+}{N}]Cl$. Вычисленные: 738, 938; наблюдаются по [4]: 752 (6), 955 (6)].

Как видим, совпадение вычислений с наблюдаемыми данными достаточно хорошее. Некоторое расхождение вызвано небольшой разницей в значении p и p' для различных связей. Более точные значения постоянных тоже могут быть определены.

Вычислим частоты некоторых шестичленных гетероциклов. Рассмотрим только гетероциклы вида:

$$x_1 \begin{matrix} \diagup & x_3 - x_4 & \diagdown \\ \diagdown & x_3 - x_4 & \diagup \end{matrix} x_2$$

Сюда относятся наиболее часто встречающиеся случаи. Вычисление частот других типов в общем случае приводит к весьма сложным формулам. Такое кольцо может существовать в виде двух форм: «кресла» и «ванны». Для циклогексана форма «кресла» является твердо установленной, у гетероциклов, повидимому, могут существовать обе формы. За это говорит существование дипольного момента у симметричных гетероциклов, например диоксана. Частоты близки к частотам циклогексана, разница в основном сводится к большему расщеплению вырожденных частот. Приводим численные данные для двух наиболее вероятных конфигураций, обозначаемых *I*, *II* (рис. 2).

I форма

$$\lambda_1^2 = 6{,}25 + \frac{2}{9}(\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}11\,(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}05\,(\delta_3 + \delta_4);$$

$$\lambda_{2,3}^2 = 7{,}41 + \frac{5}{18}(\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}14\,(2\delta_1 + 2\delta_2 + \delta_3 + \delta_4) \pm$$

$$\pm \left\{\frac{5}{36}(2\Delta_{12} - \Delta_{24} - \Delta_{13}) + 0{,}49\,(\delta_1 + \delta_2 - \delta_3 - \delta_4)\right\};$$

$$\lambda_{4,5}^2 = 10{,}50 + \frac{7}{18}(\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}17\,(2\delta_1 + 2\delta_2 + \delta_3 + \delta_4) \pm$$

$$\pm \left\{\frac{7}{36}(2\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) - 0{,}40\,(\delta_1 + \delta_2 - \delta_3 - \delta_4)\right.,$$

$$\lambda_6^2 = 12{,}42 + \frac{4}{9}(\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}25\,(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}12\,(\delta_3 + \delta_4).$$

II форма

$$\lambda_1^2 = 6{,}49 + \frac{2}{9}(\Delta_{12} + \Delta_{24} + \Delta_{13}) - 0{,}02\,(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}06\,(\delta_3 + \delta_4);$$

$$^{2}_{2} = 7{,}24 + \frac{5}{12}(\Delta_{12} + \Delta_{13}) - 0{,}13(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}62(\delta_3 + \delta_4);$$

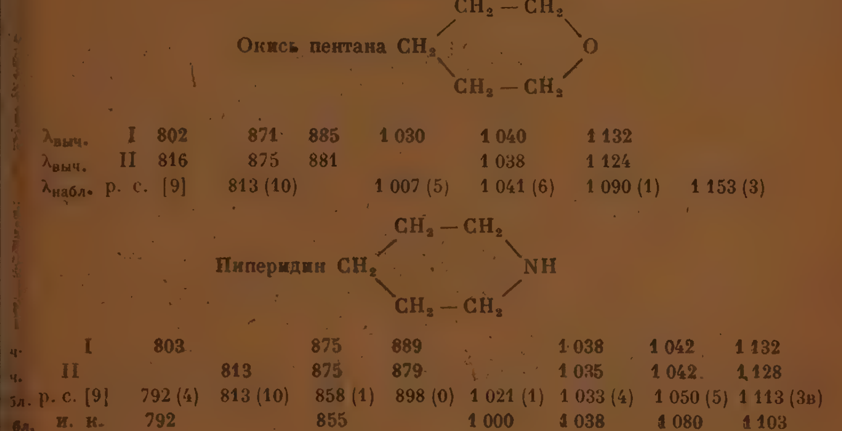
$$^{2}_{3} = 7{,}59 + 0{,}59\,\Delta_{12} + 0{,}12(\Delta_{13} + \Delta_{24}) + 0{,}66(\delta_1 + \delta_2) - 0{,}34(\delta_3 + \delta_4);$$

$$^{2}_{4} = 10{,}32 + \frac{7}{12}(\Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}82(\delta_1 + \delta_2) - 0{,}22(\delta_3 + \delta);$$

$$^{2}_{5} = 10{,}44 + 0{,}78\,\Delta_{12} + 0{,}22(\Delta_{24} + \Delta_{13}) - 0{,}03(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}56(\delta_3 + \delta_4).$$

$$^{2}_{6} = 12{,}42 + 0{,}41\,\Delta_{12} + 0{,}46(\Delta_{24} + \Delta_{13}) + 0{,}26(\delta_1 + \delta_2) + 0{,}10(\delta_3 + \delta_4).$$

Примеры



Окись пентана $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>O$

$\lambda_{выч.}$ I	802	871	885	1 030	1 040	1 132	
$\lambda_{выч.}$ II	816	875	881		1 038	1 124	
$\lambda_{набл.}$ р. с. [9]		813 (10)		1 007 (5)	1 041 (6)	1 090 (1)	1 153 (3)

Пиперидин $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>NH$

ч. I	803		875	889		1 038	1 042	1 132
ч. II		813	875	879		1 035	1 042	1 128
бл. р. с. [9]	792 (4)	813 (10)	858 (1)	898 (0)	1 021 (1)	1 033 (4)	1 050 (5)	1 113 (3в)
бл. и. к.	792		855		1 000	1 038	1 080	1 103

Спектры обеих форм близки и довольно хорошо согласуются с наблю-
тными.

Для циклов с двумя гетероатомами в положении 1 — 4 имеем сле-
ющие величины частот:

Диоксан		Морфолин	Пиперазин		Диоксан вычисл.	
р. с. [9]	и. к. [10]	р. с. [9]	р. с. [5]	и. к. [10]	«кресло»	«ванна»
835 (10)		832 (10)	836 (4)		831	828
852 (10)	878 (с)				861	872
943 (0)				908 (сл.)	918	910
1 014 (6)		1 011 (4)	1 023 (3)			
		1 034 (4)				
	1 055 (с)	1 063 (1)			1 052	1 052
1 111 (3)	1 098 (с)	1 098 (3)	1 109 (3)	1 087 (ср.)	1 065	1 056
1 125 (3)		1 124 (1)		1 148	1 148	1 142

В отнесении полной ясности нет. Симметричная частота 830 полу-
ется хорошо и сомнений не вызывает. Для остальных частот отнесение
может быть проведено надежно. Частота 943 встречается у пиперазина
7) и циклогексана (907) и, вероятнее всего, принадлежит водородам.
тенсивная линия 1010—1025 тоже, повидимому, принадлежит водоро-
1, хотя она и близка к частоте 1027 циклогексана. В последнем, воз-
жно, имеем положение частот водородов и кольца, так как 1027 прояв-
ется и в инфракрасном и в рамановском спектрах, несмотря на альтер-
тивный запрет.

Для триоксиметилена $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{CH_2-O}>CH_2$ опыт [9] дает часто-

ты: 958 (5), 1025 (3), 1047 (2), 1106 (2); вычисленные часто «ванны»: 841, 895, 912, 1071, 1076, 1165. Никакого соответствия зде установить нельзя. Отнести 958 к симметричному колебанию нельз слишком велико расхождение. Сходно построенный паральдегид да для симметричного колебания 834.

В общем случае гетероциклов мы получаем хорошее согласие д частот симметричных колебаний. Отнесение остальных частот неясн

В качестве последнего примера рассмотрим уротропин; для него име 5 частот:

$$A\ \lambda^2 = 3\alpha + 9\beta + \frac{\Delta}{2} + \delta\left(\frac{\alpha}{2} - \beta - p\right);$$

$$E\ \lambda^2 = 6\alpha - 6p + \Delta + \delta(5p - \alpha - \beta);$$

$$F_1\lambda^2 = 8\alpha - 16\beta - 5p + \frac{4}{3}\Delta + \delta(9\beta + 4p);$$

$$F_2'\ {}^2 = 6\alpha - 2\beta - 3p + \Delta + \delta(\alpha + 2p + \beta);$$

$$F_2''\lambda^2 = 5\alpha + 3\beta - 4p + \frac{5}{6}\Delta - \delta\left(\frac{\alpha}{2} + \beta - 3p\right).$$

Вычисление дает:

	A	F_2''	E	F_2'	F_1
$C_6H_{12}N_4$	765	882	932	1 000	1 100
$[C_6H_{12}N_4]\,4HCl$ . . .	738	835	882	953	1 050

Наблюдаются в рамановском спектре

$C_6H_{12}N_4$	781 (8)	820 (1/2)	1006 (3)	1042 (5)
$C_6H_{12}N_4]4HCl$[3]	713 (3)		956 (1)	

Согласие получается очень хорошее. Частоту 1042 не следует отн сить к F_1, так как это колебание запрещено в рамановском спектре. То самое относится к колебанию F_2''.

Возможность вычислений по описанной схеме для некоторых друг связей (O — O, O — N, B — O, B — B) при соответствующем подбо постоянных не может быть определена из-за отсутствия соответствующе экспериментального материала. Для связей C — Cl такое вычислен провести не удается, так как влияния, которыми можно было пренебре для C — C и т. п. связей, для C — Cl имеют, согласно Степанову, весь существенное значение. По описанной схеме можно также производить в числения частот, лежащих в области 800—1100, для непредельных соед нений, по крайней мере простейших, с одной или двумя тройными связям При этом изменение длины самой кратной связи не учитывается, а ретcя только ее взаимодействие с простой связью, аналогично тому, как делалось для деформационных частот цепочки. Если принять при это что собственная частота простой связи, смежной с кратной, повыше на определенную величину (т. е. связь имеет частично кратный хара тер), то получаются результаты, довольно близкие к наблюдаемы

Выводы

На ряде примеров показана возможность приближенного вычислен частот валентных колебаний цепочки. Установлено, что колебания оп деляются в основном четырьмя постоянными α, β, p, p'. Дана возмо ность вычисления поворотных изомеров. Вычисление достаточно хоро передает частоты цепей, содержащих связи C — C, C — O, C — N, C — и N — N. Указанные связи характеризуются тем, что их собствен

стоты весьма близки между собой. Вычисление показывает, что близки только собственные частоты, но и постоянные взаимодействия. Эта обенность данных связей, указывающая на сходство их физического рактера, не является общим правилом.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступила
7. III. 1945

ЛИТЕРАТУРА

Kohlrausch, Der Smekal — Raman Effekt.
Hibben, The Raman-effekt and its chemical applications.
Magat, Tables annuelles.
Esdall, J. Chem. Phys. **5**, 225, 1937.
Kohlrausch, Z. phys. Chem. B. **38**, 96, 1938.
Radinger u. Wittek, Z. phys. Chem. B. **45**, 329, 1940.
West u. Killingsworth, J. Chem. Phys. 6, 1, 1938.
Wagner, Z. phys. Chem. B. **45**, 341, 1940.
Kohlrausch, Z. phys. Chem. B. **35**, 29, 1937.
Kohlrausch, Z. phys. Chem. B. **38**, 431, 1938.

РАСЧЕТ ЧАСТОТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

II. ДИМЕТИЛЭФИР, МЕРКАПТАН

С. И. Рыскина

При получении векового уравнения для частот колебаний сложных ›лекул по методу Ельяшевича [1] необходимо иметь достаточно надеж-'ю систему постоянных потенциальной энергии. Определение этих по-оянных из спектров каждой индивидуальной молекулы невозможно, ‹к как число частот всегда много меньше числа постоянных и все вы-ісления очень громоздки.

Одной из основных задач теории колебательных спектров является этому получение постоянных из спектров других, более простых мо-кул, содержащих те же самые связи и углы. При этом вводится предпо-›жение, что силы, действующие между какими-либо двумя естественны-ı координатами молекулы, мало висят от числа и взаиморасполо-эния всех других координат. эпустимость подобного предпо-›жения можно проверить лишь ›нкретными расчетами частот.



Рис. 1

В настоящей работе показано, о постоянные потенциальной ;ргии, определенные из спект-›в метана, этана, пропана и ме-лового спирта [3, 4, 5], вполне ›игодны для достаточно точного ıсчета частот более сложной мо-›кулы диметилэфира $(CH_3)_2O$, имеющей двадцать одну степень свободы ›ис. 1).

Выражение потенциальной энергии имеет вид:

$$= \frac{1}{2}\sum_{i} k_q (q_i^2 + q_i'^2) + \frac{1}{2} k_Q (Q^2 + Q'^2) + \frac{1}{2}\sum_{i} k_\beta (\beta_i^2 + \beta_i'^2) +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} k_\alpha (\alpha_{ij}^2 + \alpha_{ij}'^2) + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^2 + \sum_{i\neq j} h_\alpha (q_i q_j + q_i' q_j') +$$

$$+ \sum_{i\neq k} a_\alpha (q_i \alpha_{ik} + q_i' \alpha_{ik}') + \sum_{i} a_\beta (q_i \beta_i + q_i' \beta_i') + \sum A_\beta (Q\beta_i + Q'\beta_i') +$$

$$+ A\gamma (Q\gamma + Q'\gamma) + \sum_{i\neq k\neq j} l_\alpha (\alpha_{ik}\alpha_{kj} + \alpha_{ik}'\alpha_{kj}') + \sum_{i\neq k} l_{\alpha\beta} (\alpha_{ik}\beta_i + \alpha_{ik}'\beta_i') +$$

$$+ m\gamma (\beta_1 + \beta_1') + n\gamma (\beta_2 + \beta_3 + \beta_2' + \beta_3').$$

В табл. 1 приведены постоянные потенциальной энергии, вычисленные ıя более простых молекул и использованные в данном расчете.

Таблица 1

Постоянные потенциальной энергии в $см^{-2}$	Вычислены из данных для молекул	Постоянные потенциальной энергии в $см^{-2}$	Вычислены из данных для молекул
$k_q = 7{,}9 \cdot 10^5$	CH_3OH	$A_\beta = 0{,}53 \cdot 10^6$	CH_3OH
$k_Q = 8{,}0 \cdot 10^6$	CH_3OH	$A_\gamma = 0{,}40 \cdot 10^6$	CH_3OH
$k_\alpha = 0{,}71 \cdot 10^6$	CH_4	$l_\alpha = 0{,}035 \cdot 10^6$	CH_4
$k_\beta = 1{,}06 \cdot 10^6$	CH_3OH	$l_{\alpha\beta} = 0{,}035 \cdot 10^6$	C_2H_6
$h_\alpha = 0{,}05 \cdot 10^6$	CH_4	$m = +0{,}12^* \cdot 10^6$	C_2H_6
$a_\alpha = 0{,}35 \cdot 10^6$	CH_4	$n = -0{,}02^* \cdot 10^6$	C_2H_6
$a_\beta = 0{,}35 \cdot 10^6$	C_2H_6		

Примечание. Постоянные, отмеченные звездочкой, соответствуют связям и углам, несколько отличным от тех, которые встречаются в данной молекуле. Так как они малы по величине, то это вносит незначительную погрешность.

Таблица 2

A' (Полностью симметричные колебания)

	q_1	q_2	Q	α_{12}	α_{23}	β_1	β_2	γ
q_1	8,53	—0,31	—0,24	0,62	0,03	0,28	0,11	—0,0
q_2	—0,15	8.37	—0,16	0,34	0,31	0,05	0,34	-0,0
Q	—0,23	—0,40	0,92	0,08	0,03	—0,11	0,01	—0,0
α_{12}	—0,24	- 0,00	0,06	1,21	—0,39	—0.55	—0,64	—0,0
α_{23}	0,24	—0,49	0,01	—0,78	1,60	—0.10	1,12	—0,0
β_1	—0,42	0,68	—0,44	—0,75	—0,06	1,29	—0,16	0,2
β_2	—0,34	—0,08	0,17	—0,44	—0,37	-0,04	1,29	—0,1
γ	—0,86	0,86	0,94	0,08	—0,08	0,22	—0,34	0,2

B' (симметрия относительно плоскости C^1 и антисимметри[...] относительно плоскости C^2)

	q_1	q_2	Q	α_{12}	α_{23}	β_1	β_2
q_1	8,53	—0,31	—0,19	0,62	0,03	0,29	0,10
q_2	—0,15	8,37	—0,16	0,34	0,31	0,05	0,34
Q	—0,18	—0.44	1,30	0,97	0,04	0.06	—0,08
α_{12}	—0,24	—0,01	0,02	1,21	—0,39	—0.55	—0,64
α_{23}	0,24	—0,49	0,02	—0,78	1,60	—0,08	—1,12
β_1	—0,42	0,63	0,50	—0,75	—0,06	1,30	0,00
β_2	0,34	—0,08	—0,27	—0.44	—0,37	—0,04	1,20

A'' (симметрия относительно плоскости C^2 и антисимметрия относительно плоскости C^1)

	q	α	β
q	8,68	0,27	0.24
α	—0,48	1,99	—0,48
β	—0,77	—0,31	1,25

B'' (полностью антисимметричные)

	q	α	β
q	8,68	0,27	0,24
α	—0,48	1,99	—0,48
β	—0,77	—0,31	1,38

Постоянная k_γ, учитывающая изменение угла С — О — С, вычислен[...] из спектра диметилэфира, так как до сих пор не рассчитывались молекулы, содержащие подобные углы.

расчет произведен варьированием постоянной; при этом получено $= 1{,}0 \pm 0{,}3$ — значение, близкое к аналогичной постоянной для $C - C - C$.

Более точное определение постоянных для малых частот невозможно а достаточно больших погрешностей метода.

Благодаря высокой симметрии молекулы, имеющей две плоскости метрии и ось второго порядка (C_{2v}), вековое уравнение распадается четыре, элементы которых приведены в табл. 2. Кинематические коэффиенты рассчитывались для тетраэдрических углов.

Решение производилось методом последовательной диагонализации. дварительно для упрощения определителей A' и B' были использоы свойства приближенной симметрии группы CH_3 вокруг CO, для чего дены следующие преобразования координат:

$$q^{+} = \sqrt{\frac{2}{3}}\, q_1 + \sqrt{1}\, q_2 \qquad q^{-} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\, q_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\, q_2 .$$

ілогично поступаем и с другими координатами (α, β). Затем исключаем рдинату $\alpha^{+} = -\beta^{+}$, пользуясь соотношением $\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 0$.

В табл. 3 дано сравнение вычисленных и наблюденных частот и их ерпретация.

Экспериментальные данные можно считать вполне надежными, так с инфракрасный и рамановский спектры исследованы многими автоми и интерпретированы Кроуфордом и Джойсом [5, 6].

Совпадение расчета с экспериментальными данными получается вполне влетворительное. Частоте 1180 в инфракрасном спектре соответствует численное значение частоты 1144 (β^{-}). Частоты 1102, 1103 (β) и 1080) сливаются в одну.

Таблица 3

Сравнение вычисленных и наблюденных частот диметилэфира

Наблюденные спектры		Вычисленные частоты							
инфракрасный	рамановский	выч.	интерпретац.	выч.	интерпретац.	выч.	интерпретац.	выч.	интерпретац.
—	300	—	—	—	—	—	—	—	—
440	412	463	γ	—	—	—	—	—	—
610	-				—	—	—	—	—
920	920	—		-	—	—	—	—	—
940	—	940	κ	—	—	—	—	—	—
1 102	1 100	—		1 080	Q	1 103	β	1 102	β
1 122	—	—		1 123	β^{-}	—	—	—	—
1 180	1 155	1 144	β^{-}	—	—	—	—	—	—
—	-	1 434	$\beta^{+} + \alpha^{+}$	1 434	$\alpha^{+} + \beta^{+}$	—	—	—	—
1 466	1 450	1 481	α^{-}	1 477	α^{-}	1 475	α	1 486	α
—	2 810	—	q^{+}	—	—	—	—	—	—
—	2 863	2 867	—	2 868	q^{+}	—	—	—	—
—		—	—	—	—	—	—	—	—
2 915	2 916	—	q^{-}	2 940	q^{-}	2 940	q	2 940	q
—	2 951	2 945	—	—	—	—	—	—	—
—	29.6	—	—	—	—	—	—	—	—

Появление трех частот в области ~ 2900 можно объяснить взаимоиствием обертона 1481 (α) с вырожденными частотами ~ 2945 см$^{-1}$ — 1) (ферми-резонанс). Остальные частоты совершенно однозначно впадают с экспериментальными.

Таким же образом был рассчитан колебательный спектр меркаптана CH_3SH.

На рис. 2 обозначены естественные координаты. Имеется пять неизв стных постоянных потенциальной энергии, которые были определен из частот меркаптана методом варьирования.

Таблица 4

Постоянные потенциальной энергии в см²	Молекулы	Постоянные потенциальной энергии в см²	Молекулы
$kq_{CH} = 8{,}1 \cdot 19^6$	C_2H_6	$a_\alpha = 0{,}35 \cdot 10^6$	C_2H_6
$kq_{SH} = 6{,}5 \cdot 10^6$	CH_3SH	$a_\beta = 0{,}35 \cdot 10^6$	C_2H_6
$k_Q = 5{,}0 \cdot 10^6$	CH_3SH	$A_\beta = 0{,}4 \cdot 10^6$	CH_3SH
$k_\beta = 0{,}91 \cdot 10^6$	CH_3SH	$A_\varkappa = 0{,}5 \cdot 10^6$	C_2H_6
$k_\alpha = 0{,}71 \cdot 10^6$	C_2H_6	$I_\alpha = 0{,}035 \cdot 10^6$	C_2H_6
$k_\varkappa = 1{,}05 \cdot 10^3$	CH_3SH	$I_{\alpha\beta} = 0{,}035 \cdot 10^6$	C_2H_6
$h_\alpha = 0{,}05 \cdot 10^6$	C_2H_6		

В табл. 4 приведены все постоянные, использованные в расчете, молекулы, для которых они были вычислены. Данная молекула имее плоскость симметрии, благодаря чему вековое уравнение распадаетс на два, элементы которых приведены в табл. 5.

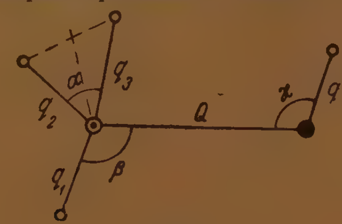


Рис. 2

Таблица 5

Симметричные колебания

	q_1	q_3	β_1	β_3	α_{12}	α_{23}	Q	q	$\varkappa$
q_1	8,59	−0,16	0,35	0,04	0,30	0,35	−0,10	0,01	0,
q_3	−0,33	8,75	0,06	0,32	0,04	0,61	−0,14	−0,02	−0,
β_1	−0,04	0,31	0,95	0	−0,38	−0,43	0,05	0,14	−0,
β_3	0,63	−0,36	0	0,96	−0,05	−0,76	0,10	−0,29	0,
α_{12}	−0,54	0,27	−0,93	−0,03	1,60	−0,78	−0,10	−0,03	−0,
α_{23}	0	−0,27	−0,49	−0,46	−0,39	1,21	−0,05	0,01	0,
Q	−0,44	−0,21	−0,06	−0,03	0,03	0,07	0,50	−0,08	0,
q	0,01	−0,01	0,03	−0,05	0	0	0,06	6,71	0,
$\varkappa$	0,36	−0,36	−0,16	0,11	−0,03	0,03	0,23	0,24	0,

Антисимметричные колебания

	q_1	α	β
q_1	8,92	0,28	0,26
α	−0,07	1,02	0
β	−0,52	−0,46	1,99

Инфракрасный и рамановский спектры меркаптана наблюдались многими авторами [8, 9, 10]. Томпсон и Скаррет дали полную их интерпретацию.

В табл. 6 дано сравнение вычисленных и наблюденных частот и их интерпретация.

Таблица 6

Наблюденные частоты		Рассчитанные частоты			
инфракрасные	рамановские	симметричные	инт.	антисимметричные	инт.
(2 870)	2 870	2 898	q^+	—	
3 200	2 999	2 984	q^-	2 980	q
1 335	1 319	1 329	β^+	—	
1 475	1 438	1 461	α^-	—	
1 430	—	—	—	1 430	α
704	702	703	Q	—	
1 060	—	—	—	1 023	β
957	1 055	969	β^-	—	
2 597	2 572	2 595	q	—	
803	805	802	$\varkappa$	—	

Как видно из табл. 6, совпадение рассчитанных и наблюденных частот получается вполне удовлетворительное.

Выводы

Произведен расчет частот молекулы диметилэфира при помощи постоянных, вычисленных из спектров других молекул. Получено хорошее совпадение вычисленных и наблюденных частот. Произведен расчет колебаний молекулы метилмеркаптана.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступила
7. III. 1945

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, Журн. физ. хим. 15, 847, 1941.
2. Б. И. Степанов, Журн. физ. хим. 19, 497, 1945.
3. Б. И. Степанов, Журн. физ. хим. 15, 865, 1941.
4. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. хим. 17, 145, 1943.
5. B. L. Crawford, L. Joyce, J. of Chem. Phys., 7, 307, 1939.
6. M. Wolkenstein, Ja. Syrkin, Nature 139, 288, 1937; А. Гантмахер, М. Волькенштейн, Я. Сыркин, Журн. физ. хим. 14, 1569, 1940.
7. L. W. Kohlrausch, Monatshefte für Chemie 68, 349, 1936.
8. Dudley Williams, Phys. Rev. 54, 504, 1937.
9. S. Venkateswaran, Phil. Mag. 15, 263, 1933.
10. H. W. Thompson, N. P. Skarritt, Far. Soc. 36, 812, 1949.

К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Я. Б. Зельдович

Уже очень давно было сформулировано качественное представление механизме распространения пламени: химическая реакция, протекаюая в каком-то слое, вызывает повышение температуры; за счет теплороводности повышается температура в соседнем слое, в котором, в свою нередь, начинается химическая реакция и т. д.

Михельсону [1] принадлежит первый безупречный метод измерения корости пламени и расчет распределения температуры в зоне подогрева орящего газа. В ранних работах по теории скорости горения (Жуге [2], Нуссельт [3], Даниэль [4] и др.) решение удавалось получить лишь за чет упрощающих предположений, не соответствующих действительности; лиже всего к современным взглядам стоит малоизвестная заметка Тафанеля [5].

В работах Иоста и Мюффлинга [6], Заксе [7] и, в особенности, Льюиса Эльбе [8] была сформулирована программа, которой должна удовлеворять теория: учет диффузии наряду с теплопроводностью, отказ от редставления о температуре воспламенения, учет непрерывной зависиости скорости реакции от температуры и концентрации.

Эта программа была впервые выполнена в работе Д. А. Франк-Каменецкого и автора [9], в которой был дан приближенный метод расчета корости пламени в определенных разумных предположениях о химичекой реакции и константах взрывчатой смеси.

Экспериментальные работы, проделанные в Институте химической ризики (ИХФ) [10], подтвердили правильность теории.

В связи с этим в настоящее время представляется целесообразным олее строгое рассмотрение задачи; выяснение тех общих условий, котоым должна удовлетворять взрывчатая смесь для того, чтобы в ней сущетвовало явление распространения пламени; разработка общего метода ычисления скорости пламени при произвольной зависимости скорости еакции от концентраций и температуры и, наконец, обоснование и оценка югрешности упомянутого выше приближенного метода [9].

Предлагаемая статья по своей форме больше похожа на математическое, а не физико-химическое исследование. Однако в действительности ее предметом является физико-химический вопрос об условиях, в которых при горении идет химическая реакция. Развитая нами теория позволяет изучать скорость реакций, происходящих при температурах 1500—3000° С за время порядка миллисекунды по измерению скорости пламени. Привлекаемый математический аппарат не является сложным; трудоемкость расчетов также не велика, особенно, если сравнить ее с трудностью прямого экспериментального осуществления независимого нагрева газа и прямого измерения быстрой гомогенной реакции в условиях, приближающихся к условиям пламени.

В настоящее время частично уже выполнены и готовятся к печати, а частично проводятся работы, посвященные конкретным химическим системам, расширяющие на область высоких температур наши сведения о кинетике важнейших реакций и полностью раскрывающие картину процесса горения таких распространенных взрывчатых смесей, как, например, окись углерода — кислород — азот. В связи с этим

представляется целесообразным дать законченное изложение современного состояния теории, излагая не только конечные результаты, но и все обоснование теории и останавливаясь на принципиальных физических вопросах существования и свойств решения в общем случае.

1. Уравнения теплопроводности и диффузии в пламени

Рассмотрим плоское пламя и составим уравнение теплопроводности, дающее распределение температуры, и уравнения диффузии, дающие распределение концентраций; общее число уравнений диффузии равно числу реагирующих веществ и продуктов реакции; мы выпишем сейчас только одно из них для того реагирующего вещества, которое находится в недостатке во взрывчатой смеси. Отличие от классических задач теплопроводности и диффузии заключается в учете в уравнениях выделения тепла и расходования реагирующих веществ, зависящих от протекания химической реакции.

Введем обозначения:

t — время (сек.);
x — координата, ось x перпендикулярна плоскости пламени (см);
ρ — плотность смеси (г/см^3);
u — скорость движения по оси x (см/сек);
T — температура (град);
c — теплоемкость при постоянном давлении (кал/град. г);
k — теплопроводность (кал/см сек. град.);
a — относительная концентрация реагирующего вещества в граммах вещества в одном грамме смеси (безразмерная);
D — коэффициент диффузии (см^2/сек);
Φ — скорость химической реакции (г/сек. см^3);
h — тепловой эффект реакции (кал/г);
γ — константа термодиффузии (безразмерная).

Уравнение теплопроводности имеет обычный вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x} - u\rho c \frac{\partial T}{\partial x} + h\Phi. \quad (1)$$

Уравнение диффузии можно написать так:

$$\rho \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\rho \frac{\partial a}{\partial x} + \gamma \frac{D\rho a}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right] - u\rho \frac{\partial a}{\partial x} - \Phi. \quad (2)$$

Заметим, что с изменением температуры плотность газа сильно меняется. Состав смеси характеризуется величиной a. Абсолютное значение концентрации, равное $a\rho$ (г/см^3), меняется как за счет расширения газа, так и за счет диффузии и реакции.

Уравнение (2) составлено так, что в него входят лишь процессы, изменяющие состав, а расширение исключено. Величина $D\rho \frac{\partial a}{\partial x}$ представляет собой поток вещества, переносимый диффузией; в изотермической диффузии мы обычно считаем поток пропорциональным градиенту абсолютной концентрации ρa, т. е. в нашем случае $D \frac{\partial(\rho a)}{\partial x}$. Однако в этом случае плотность ρ практически постоянна, и поэтому безразлично, писать ли $D \frac{\partial(\rho a)}{\partial x}$ или $D\rho \frac{\partial a}{\partial x}$; в неизотермическом случае мы определенно должны выбрать вторую форму, так как в отсутствии термодиффузии (отдельно учитываемой вторым членом $\gamma \frac{D\rho a}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$) в смеси постоянного состава нет

иффузионного потока, т. е. поток равен нулю при $a = \text{const}$, даже если $\tau \neq \text{const}$ в этом случае.

Уравнение (2) можно получить преобразованием уравнения для абсолютной концентрации:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho a) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\rho\frac{\partial a}{\partial x} + \gamma\frac{D\rho a}{T}\cdot\frac{\partial T}{\partial x}\right) - u\frac{\partial}{\partial x}(\rho a) - \rho a\frac{\partial u}{\partial x} - \Phi, \tag{3}$$

ри учете уравнения неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -u\frac{\partial \rho}{\partial x} - \rho\frac{\partial u}{\partial x}. \tag{4}$$

Величина Φ представляет собой скорость расходования вещества в процессе химической реакции; скорость выделения тепла в единице объема авна $h\Phi$. Φ является известной функцией $\Phi(a,T)$, причем $\Phi = 0$ при $a = 0$.

Рассматривая распространение пламени, будем искать такую скорость вижения холодного газа u_0, при которой фронт пламени неподвижен, все распределение T и a не зависит от времени. Очевидно, что u_0 равно корости, с которой пламя распространяется по неподвижному холодому газу, однако рассмотрение потока и независящего от времени распределения T и a удобнее. Заметим, что в газовом потоке в ходе повышения температуры и теплового расширения ρ падает, а u растет, но так, то произведение ρu постоянно в любой точке и равно $\rho_0 u_0$. В уравнениях 1) и (2) левая часть $\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)$ равна нулю, знак $\frac{\partial}{\partial x}$ заменяем на $\frac{d}{dx}$. На $T(x)$ и $a(x)$ наложены граничные условия:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{при } x = -\infty, & T = T_0, & a = a_0 \\ \text{при } x = +\infty & a = 0 & \end{array}\right\} \tag{5}$$

так как при $a \neq 0$ $\Phi \neq 0$, условие $a = \text{const} \neq 0$ не удовлетворяет уравнению).

Очевидно также, что при $x = \pm\infty$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{da}{dx} = 0. \tag{5}$$

2. Общие свойства распределения температуры

Найдем общие свойства $T(x)$. Для этого проинтегрируем по x от $-\infty$ до $+\infty$ оба уравнения:

$$\frac{d}{dx}\varkappa\frac{dT}{dx} - u\rho c\frac{dT}{dx} + h\Phi = 0; \tag{6}$$

$$\frac{d}{dx}\left(D\rho\frac{da}{dx} + \gamma D\frac{\rho a}{T}\frac{dT}{dx}\right) - u\rho\frac{da}{dx} - \Phi = 0. \tag{7}$$

Обозначая $T(+\infty) = T_2$, найдем:

$$u\rho c(T_2 - T_0) = h\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi dx; \tag{8}$$

$$u\rho a_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\Phi dx; \tag{9}$$

$$T_2 = T_0 + \frac{ha_0}{c}. \qquad (10)$$

Последнее выражение совпадает с результатом элементарного расчета температуры горения по балансу энергии. Рассматривая (6), убедимся также, что T не может проходить через максимум более высокий, чем T_2, так как $\Phi \geqslant 0$, между тем на кривой, проходящей через максимум обязательно должна быть область $\frac{dT}{dx} < 0$, $\frac{d}{dx} k \frac{dT}{dx} > 0$, которая по уравнению (6) требует $\Phi < 0$.

В литературе встречаются неправильные представления: [1] будто при быстрой реакции газа, нагретого до какой-то температуры $T_в$, более высокой, чем T_0, получается скачок температуры и достигается

$$T_m = T_в + \frac{a_0 h}{c},$$

более высокая, чем $T_2 = T_0 + \frac{a_0 h}{c}$. В действительности, если Φ весьма велико в очень узком слое, причем $\int \Phi dx$ конечен, то в этом слое весьма велико $\frac{d^2T}{dx^2}$, т. е. в пределе при $\Phi \to \infty$ величина $\frac{dT}{dx}$ терпит разрыв,

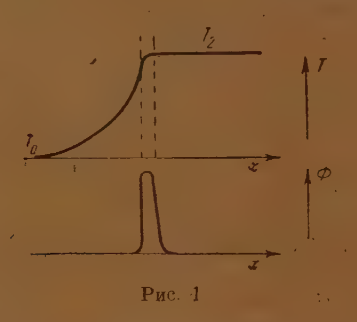


Рис. 1

однако T непрерывно — на кривой распределения температуры появляется угол (рис. 1). Очевидно также и обратное утверждение, что во всех точках, в которых Φ конечно или равно нулю, не только T, но и $\frac{dT}{dx}$ не может терпеть разрыва.

3. Связь концентрации и температуры в смеси газов близкого молекулярного веса

Перейдем к рассмотрению смеси газов близкого молекулярного веса в этом случае из кинетической теории следует, что термодиффузии практически не будет ($\gamma = 0$), и коэффициент диффузии связан с теплопроводностью выражением**:

$$k = c\rho D. \qquad (11)$$

* В случае переменного c вводим $H = \int^T c\,dT$, см. ниже.

** Приведем несколько цифр: при комнатной температуре теплопроводност O_2 — $5{,}9 \cdot 10^{-5}$, N_2 — $5{,}2 \cdot 10^{-5}$, CO — $5{,}1 \cdot 10^{-5}$, H_2 — $40{,}7 \cdot 10^{-5}$. Произведения $c\rho$ для диффузии: O_2—N_2 — $5{,}8 \cdot 10^{-5}$, H_2—O_2 — $23 \cdot 10^{-5}$, H_2—N_2 — $21 \cdot 10^{-5}$, H_2—H_2 — $38 \cdot 10^{-5}$.

Введем переменную H (запас физического тепла), однозначно связанную с T:

$$H=\int^{T} c\,dT;\quad dH=c\,dT. \tag{12}$$

Уравнения теплопроводности и диффузии примут сходный вид:

$$\frac{d}{dx}\frac{k}{c}\frac{dH}{dx}-u\rho\frac{dH}{dx}+h\Phi=0; \tag{13}$$

$$\frac{d}{dx}\frac{k}{c}\frac{da}{dx}-u\rho\frac{da}{dx}-\Phi=0. \tag{14}$$

Легко найдем:

$$\frac{d}{dx}\frac{k}{c}\frac{d}{dx}(H+ah)-u\rho\frac{d}{dx}(H+ah)=0; \tag{15}$$

откуда следует при учете граничных условий (5′), которые дадут нам

$$\frac{d}{dx}(H+ah)=0 \text{ при } x=\pm\infty \tag{15'}$$

единственное решение

$$H+ah=\text{const}=H_0+a_0h; \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} x&=-\infty,\ H=H_0,\ a=a_0,\\ x&=+\infty,\ a=0,\ H=H_2=H_0+a_0h. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Концентрация оказывается однозначно связанной с температурой (в случае постоянной теплоемкости линейно: $cT+ah=\text{const}=cT_0+a_0h$), причем так, что полная энергия* единицы массы—сумма тепловой и химической энергии — оказывается постоянной.

Впервые постоянство полной энергии во всех промежуточных слоях в пламени было постулировано Льюисом и Эльбе [8] в предположении цепной реакции, которая вызывается диффузией активных центров. Как видно из сказанного, постоянство энергии зависит не от механизма реакции, а от соотношения между диффузией горючего и теплопроводностью смеси; как будет показано ниже, при $Dc\rho\neq k$ в зоне горения полная энергия не постоянна и имеет максимум или минимум.

Возвращаясь к случаю $Dc\rho=k$, мы видим, что благодаря связи состава смеси с температурой и H скорость реакции $\Phi\,(a,\ T)$ может быть выражена при данных известных a_0, T_0 как функция одной переменной величины a или T, или H.

Таким образом, задача сводится к рассмотрению одного уравнения

$$\frac{d}{dx}\frac{k}{c}\frac{dH}{dx}-u\rho\frac{dH}{dx}+h\Phi(H)=0, \tag{18}$$

в котором $\Phi\,(H)$ получается из $\Phi(a,\ T)$ подстановкой T и a из (12) и (16), так что при $H=H_2$, $\Phi=0$, так как при $H=H_2$, $a=0$. Уравнение (18) должно быть решено в граничных условиях (17):

$$x=-\infty,\ H=H_0,\quad x=+\infty,\ H=H_2. \tag{18a}$$

Произведение $u\rho$ является постоянной величиной, которую, однако, нельзя считать известной; надо определить то значение $u\rho$, при котором уравнение имеет решение, удовлетворяющее граничным условиям.

* Точнее—энтальпия (теплосодержание), поскольку горение происходит при постоянном давлении, см. определение C.

4. Условия существования и единственности решения

Введем безразмерные переменные и параметры*

$$z=\frac{H_2-H}{H_2-H_0};\quad y=\frac{k}{c}\frac{\frac{dH}{dx}}{\sqrt{h(H_2-H_0)\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}};$$

$$\varphi(z)=\frac{\Phi\frac{k}{c}}{\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m},\quad m=\frac{u\rho}{\sqrt{\frac{h\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}{H_2-H_0}}}=\frac{u_0\rho}{\sqrt{\frac{1}{a_0}\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}}. \tag{19}$$

Φ_m, K_m, C_m суть постоянные, не зависящие от a, H и других величин, меняющихся во фронте. Все конечные результаты расчетов, в частности величина скорости u, в действительности не зависят от выбора Φ_m, K_m и C_m: так как $\varphi \sim \Phi_m^{1/2}$, то из уравнения (20) (см. ниже) найдем $m \sim \Phi_m^{-1/2}$ и скорость $u \sim m\Phi_m^{1/2}$ от Φ_m не зависит; поэтому выбор Φ_m, C_m, K_m произволен. Можно, например, положить:

$$K_m = k(a=0,\ T=T_2);$$

$$C_m=C(a=0,\ T=T_2);\ \Phi_m=\Phi(a_0,T_2) \tag{19a}$$

отметим, что при $Dc\rho=k;\ z=\frac{a}{a_0}$.

Произведя подстановки и замечая, что

$$\frac{d}{dx}=\frac{dH}{dx}\frac{d}{dH},$$

получим вместо (18) уравнение:

$$y\frac{dy}{dz}+my-\varphi(z)=0, \tag{20}$$

с граничными условиями

$$z=0;\quad y=0;\quad z=1,\quad y=0. \tag{21}$$

Выясним условия существования решения. В плоскости z, y проведем линию $y_1=\frac{\varphi(z)}{m}$, на которой $\frac{dy}{dz}=0$ (рис. 2)**. При $y<y_1$, $\frac{dy}{dz}>0$. Отсюда видно, что, если $\varphi(z)>0$ во всем интервале $0\leqslant z\leqslant 1$, то кривая, удовлетворяющая условию $y=0$, $z=0$, везде выше оси абсцисс и никогда (ни при каком m) не попадает в точку $z=1$, $y=0$, так как вблизи этой точки $\frac{dy}{dz}>0$, и нет кривых, которые бы из области $z<1$, $y>0$ проходили в эту точку. Следовательно, для того чтобы решение существовало, необходимо обращение в нуль φ при $z\leqslant 1$.

Рассмотрим сперва случай, когда выполнено еще более жесткое условие.

---

* Эта удобная система предложена С. М. Файнбергом в связи с нашей совместной работой по горению озона.

** y_1 не есть интегральная кривая (20), а лишь одна из изоклин уравнения

$$\varphi(z) = 0 \text{ при } z > \beta, \text{ где } \beta < 1. \tag{22}$$

ͻ. 3). Пусть также $\varphi(z) > 0$ при $z < \beta$.

Докажем существование и единственность решения; общие теоремы о нственности решения данного дифференциального уравнения недоточны, так как нам надо найти значение коэффициента m.

Рассмотрим $y(z, m)$, функцию двух переменных, удовлетворяющую постоянном m уравнению (20) и граничному условию $y(0, m) = 0$. тавим уравнение для

$$y_m = \frac{\partial y}{\partial m} \tag{23}$$

ем деления (20) на y и дифференцирования по m:

$$\frac{dy_m}{dz} + \frac{\varphi(z)}{[y(z, m)]^2} y_m = -1; \quad z = 0, \quad y_m = 0. \tag{24}$$

ɔбласти $0 \leqslant z \leqslant \beta$, $\varphi > 0$, $y > 0$, откуда следует, что $y_m < 0$ в этой асти.

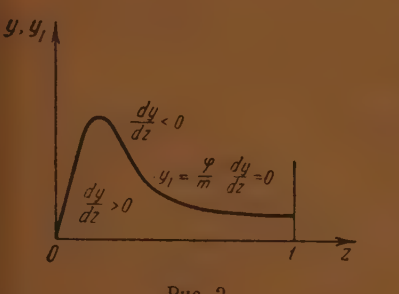


Рис. 2

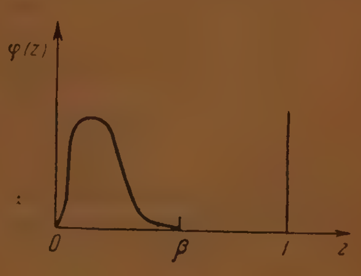


Рис. 3

Обозначим

$$-y_m(\beta, m) = \varepsilon. \tag{25}$$

ɓбласти $\beta \leqslant z < 1$, $\frac{dy_m}{dz} = -1$, так что

$$-y_m(1, m) = \varepsilon + (1 - \beta) > 1 - \beta. \tag{26}$$

эдовательно, $\frac{dy}{dm}$ при $z = 1$ всегда отрицательно и по абсолютному значению больше определенной конечной величины.

При $m = 0$ исходное уравнение легко может быть решено:

$$y \frac{dy}{dz} = \frac{1}{2} \frac{d}{dz}(y^2) = \varphi(z); \quad y = \sqrt{2\int_0^z \varphi(z) dz}, \tag{27}$$

$$y(z = 1, m = 0) = +\sqrt{2\int_0^1 \varphi(z) dz} > 0. \tag{28*}$$

* Если выбрать другой знак корня, то изменится знак m, т. е. мы рассмотрим и этом распространение в обратном направлении, но все физические выводы сохранятся.

Как было доказано, при увеличении $m, y(z=1, m)$ монотонно убыва
и его производная по m всегда конечна. Отсюда следует, что всегда ес
такое m_0 и притом только одно, при котором

$$y(z=1,\ m_0)=0. \qquad (2$$

Это значение m_0, при котором оба условия ($y=0$, $z=0$ и $y=0$, $z=$
удовлетворяются, и даст по формулам (19) искомую скорость пламен

Практический способ нахождения m при заданной $\varphi(z)$ заключает в том, что, задаваясь произвольным значением m_1, находим численны интегрированием (20) из точки $z=0$, $y=0$ соответствующее $y(z=$ m_1). Если $y(z=1, m_1)>0$, то берем другое m_2, $m_2>m_1$, и снова пр водим численное интегрирование; если $y(z=1, m_1)<0$, то выбира $m_2<m_1$. Таким образом находим несколько (3—4) $y_{1,2,3}(z=1)$ п различных $m=m_1, m_2, m_3$, выбранных так, чтобы часть найденны $y(z=1)$, например $y(z=1, m_1)$, была положительна, а часть отриц тельна, например $y(z=1, m_2)$. Откладывая на графике $y(z=1,$ в зависимости от m, интерполяцией находим то значение m_0, при котор $y(z=1, m_0)=0$.

В результате найдем скорость горения по формуле:

$$U_0=\frac{m_0}{\rho_0}\sqrt{\frac{1}{a_0}\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}. \qquad (3$$

В этой формуле m_0 представляет собой безразмерное число, определя щееся функцией φ, т. е. кривой зависимости $\Phi\frac{k}{c}$ от H (или от температур

Зависимость скорости пламени от абсолютных значений скорости реакц и теплопроводности дается корнем формулы (30). При рассмотрении за симости от состава смеси необходимо учитывать, что a_0 входит так весьма существенно в выражения Φ и Φ_m, так как, при переходе от Φ (a, к $\Phi(H)$, a_0 вошло в формулу (16), связывающую a и H.

Зная m_0 и соответствующую интегральную линию $y(z, m_0)$, можно на также закон распределения H, T, a в пространстве в зависимости о Для этого достаточно одной квадратуры, которая всегда может б выполнена численно:

$$dx=\frac{\frac{k}{c}\,dH}{y(z)\sqrt{h(H_2-H_0)\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}}=\frac{\frac{k}{c}(H_2-H_0)}{\sqrt{h(H_2-H_0)\left(\Phi\frac{k}{c}\right)_m}}\,\frac{dz}{y(z)}=$$

$$=-\sqrt{a_0\frac{1}{\Phi_m}\frac{k_m}{c_m}}\left(\frac{k}{k_m}\frac{c_m}{c}\right)\frac{dz}{y(z)}. \qquad ($$

Индексом m обозначены все масштабные величины [см. (19a)]. Коре представляет собой постоянную величину размерности длины, скобк безразмерное отношение, зависящее от z:

$$x=-\sqrt{a_0\frac{1}{\Phi_m}\cdot\frac{k_m}{c_m}}\int^{z}\left(\frac{k}{k_m}\cdot\frac{c_m}{c}\right)\frac{dz}{y(z)}. \qquad ($$

Заметим, что, по условию, $x=-\infty$ при $z=1$, а при $x=+\infty$ $z=$ Вблизи $z=1$, $y(z)=m(1-z)$, что даст после подстановки значения известное Михельсоновское решение:

$$x=\frac{k_0}{C_0\rho_0u_0}\ln(T-T_0)+\text{const};\quad T=T_0+\text{const}\cdot\exp\left(\frac{k_0x}{C_0\rho_0u_0}\right). \qquad ($$

м образом, действительно, всегда $T \to T_0$ только асимптотически $z \to -\infty$. Поведение решения вблизи $z = 0$, т. е. там, где реакция ччивается, зависит от вида $y(z)$ вблизи $z = 0$, который, в свою очередь, целяется выражением $\varphi(z)$ при малых z.

сли $\varphi(z)$ возрастает вблизи $z = 0$ по закону

$$\varphi(z) = \mathrm{const}\, z^n, \quad n \geqslant 1, \tag{34}$$

эгко показать, что

$$y(z) < \frac{\varphi}{m}, \tag{35}$$

что если расходится интеграл $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi(z)}$, то расходится и интеграл

. В отсутствии диффузии и теплопроводности при адиабатической

ции в замкнутом сосуде величина z меняется по уравнению

$$\frac{dz}{dt} = -A\varphi(z), \tag{36}$$

$A = \frac{1}{a_0}\left(\Phi \frac{k}{c}\right)_m \frac{c}{k\rho}$ в пределе при малых z стремится к постоянной чине. Таким образом, если интеграл $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi(z)}$ расходится, то в адиабати-

их условиях химическая реакция заканчивается лишь асимптоти-и при $t \to \infty$. Соответственно и в рассматриваемой задаче о рас-странении пламени окончание реакции $a = 0$, $T = T_2$, $H = H_2$ игается лишь в пределе на бесконечном расстоянии от фронта иени.

Рассмотрим обратный случай: при малых z

$$y(z) = \mathrm{const} \cdot z^{\frac{n-1}{2}}, \quad \frac{n+1}{2} < 1. \tag{37}$$

В этом случае найдем

$$\varphi(z) = \mathrm{const} \cdot z^n, \; n < 1. \tag{38}$$

им образом, в том случае, когда конечен интеграл $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi(z)}$, то коне-

и сходится вблизи $z = 0$ также интеграл $\int\limits_0 \frac{dz}{y(z)}$.

Физически это означает, что мы имеем дело с химической реакцией, рая в адиабатических условиях (в замкнутом сосуде) доходит до конца онечное время. Оказывается, что при этом в пламени, при наличии фузии и теплопроводности, химическая реакция также полностью нчивается на конечном расстоянии от фронта пламени (для определен-и скажем, например, на конечном расстоянии от места наиболее нсивной реакции). Вычисляя $-\int\limits_0 \frac{dz}{y(z)}$ (например, задавшись про-

льно $x = 0$ при том z, при котором $\varphi(z) = \max$), найдем x_k, при ором

$$x = x_k \;\; a = 0, \quad H = H_2, \quad T = T_3, \quad \frac{dT}{dx} = 0. \tag{39}$$

Распределение концентраций и температуры при $x < x_k$ дается инте
лом (32). При любых

$$x > x_k, \quad a \equiv 0, \quad H \equiv H_2,$$

$$T \equiv T_2, \quad z \equiv 0.$$

Таким образом, в случае конечного $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi}$ в распределении $a(x)$, T

$H(x)$ возникает особая точка при $x = x_k$; в этой особой точке граничат
различных решения: (32) и (40); при этом в особой точке значения вели
T, a, H и их первых производных по x с обеих сторон одинаковы*, одн
вторая или еще более высокая производная по координате может терп
разрыв. В частности, если

$$\varphi(z) = \text{const}\, z^n, \quad -1 < n < 1$$

вблизи $z = 0$, то найдем

$$T_2 - T = \text{const}\,(H_2 - H) = \text{const} \cdot a = \text{const}\,(x_k - x)^{\frac{2}{1-n}},$$

причем из условий**, наложенных на показатели, следует, что степ
при $(x_k - x)$ положительна и больше первой, так что $T_2 - T = 0$ и $\frac{dT}{dx}$
при $x \to x_k$.

Таким образом, совокупность (32) и (40) дает полное решение,
влятворяющее уравнению (18) и граничным условиям (18а); то обс
тельство, что граничное условие $H = H_2$ удовлетворяется не только
$x = \infty$, но и при всех $x > x_k$, ничему не противоречит и не мешает
считать решение правильным. Пользуясь случаем с благодарнос
отметить, что на роль $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi(z)}$ обратил мое внимание В. И. Скобел

однако я не могу согласиться с его мнением, будто для существования
шения необходимо, чтобы этот интеграл расходился.

Выше было показано, что решение существует лишь в том слу
если при $z = 1, \varphi = 0$, т. е. в том случае, если скорость реакции ра
нулю в исходной смеси; при $T = T_0$ $a = a_0$. Решение было найд
в еще более жестком условии (22). Этот результат вовсе не являе
указанием на недостаточную общность теории и на неприменимость тео
к каким-то случаям распространения пламени. Напротив, этот резул
вполне соответствует тем физическим условиям, которые должны б
осуществлены, чтобы мог иметь место строго стационарный про
распространения пламени. Не во всякой системе, в которой термодина
чески возможно протекание химической реакции, будет наблюда
распространение пламени, т. е. распространение в пространстве з
химической реакции. Для этого необходимо прежде всего, чтобы те
выделяющееся при реакции, ускоряло протекание реакции в сосед
слое. Однако этого еще недостаточно: необходимо также, чтобы в нач
ном состоянии, т. е. в том состоянии, в котором смесь находится при $x = $

---

* Первые производные могут иметь разрыв лишь при $\Phi \to \infty$ (ср. стр. 30).

** Условие $n < 1$ вытекает из требования конечности $\int\limits_0 \frac{dz}{\varphi}$, в противном слу
как было показано, у кривой нет особой точки. Условие $-1 < n$ вытекает из т
вания конечности $\int\limits_0 \varphi\, dz$; как будет показано ниже, если этот интеграл расход
то бесконечна величина m и скорость пламени. Однако уже $n < 0$ приводит к бе
нечной скорости реакции при $a \to 0$, что физически не реально.

сконечном расстоянии от фронта пламени, при начальной температуре корость реакции строго равнялась нулю. Если это условие не выпол-, то можно найти определенное, конечное время, в течение которого еагирует смесь, находящаяся в начальный момент в начальном со-нии при отсутствии внешних воздействий. Представим себе взрыв-ю смесь в бесконечно длинной трубке. Если в начальный момент ь везде находится в начальном состоянии, кроме начала координат, находится пламя, то время, потребное для пламени для того, чтобы и до определенной точки трубы, равно расстоянию этой точки от на-координат, деленному на скорость пламени. Элемент объема смеси ечной скоростью реакции при T_0 на достаточно большом расстоянии ачала координат прореагирует сам раньше, чем до него дойдет пламя. дствие реакции по мере распространения пламени одновременно ме-тся свойства смеси, нахо-эйся перед фронтом пламе-а бесконечности. Следова-но, при $\Phi(T_0, a_0) \neq 0$ ис-ый режим стационарного пространения пламени дей-тельно физически невозмо-, и отсутствие решения знения в этом случае впол-согласуется с физической идностью.

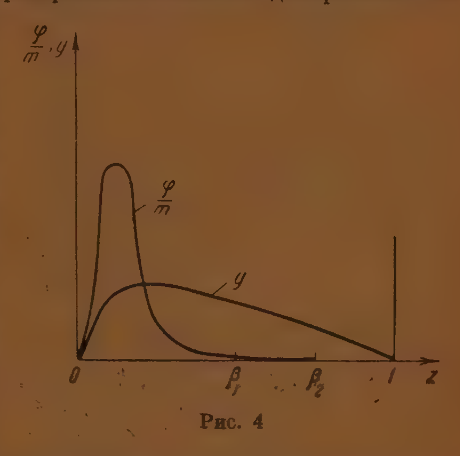


Рис. 4

Ниже мы отдельно остано-ся на своеобразных матема-ских трудностях, возника-х при рассмотрении ре-ий, для которых $\varphi(z=1)$ ащается в нуль, например, порционально $(1-z)$. Здесь отметим, что в случае теплового распространения бессмысленно иссле-ать скорость пламени в предположении, что при T, близком к T_0, рость реакции пропорциональна $(T-T_0)$, так как экспериментально но менять T_0, причем картина распространения пламени не изме-тся. Если при каком-то одном $T_0 = T_{01}$ мы положим $\Phi = \text{const}$ $-T_{01})$ то, сохраняя это предположение, мы получим при $T_{02} < T_{01}$, смотренный ранее случай $\varphi(z > \beta) = 0$, $\beta < 1$, а пир $T_{03} > T_{01}$, мы учим $\varphi(1) \neq 0$, т. е. невозможность стационарного распространения. им образом, в тепловом распространении предположение $\Phi \sim (T - T_0)$, $(1-z)$ является случайным и нецелесообразным.

В действительности из общих молекулярно-кинетических соображе-следует, что при низкой температуре вблизи T_0 скорость химической кции конечна и отлична от нуля, но весьма мала. В этом смысле суще-вание стационарного распространения пламени является некоторым ближением, так как $\Phi(a_0, T_0) \neq 0$, но приближением весьма хорошим, кольку $\Phi(a_0, T_0)$ весьма мало: по закону Аррениуса скорость реакции комнатной температуре порядка e^{-30} или e^{-50} (за единицу принята рость при температуре 3000° С).

Схематически кривые $\frac{\varphi}{m}$ и y в зависимости от z представлены на рис. 4.

$= 0$ при $z = 1$, но $\frac{\varphi}{m} \ll y$ при $z > \beta_1$; из рассмотрения уравнения сле-т, что для получения решения необходимо положить $\varphi(z) = 0$ при $> \beta$, но вместе с тем легко показать, что все численные результаты u, кривая $T(x)$] весьма мало зависят от выбора β (рис. 4, β_1 или бóльшее если $\varphi(z) \ll 1$ при $z > \beta_1$.

Таким образом, хотя сама операция отрезания $\varphi(z)$ при $z > \beta$ и сод жит произвол в выборе β, но отрезание является необходимым, а произ в отрезании не приводит к произволу в результатах; в этом смысле теор следует считать удовлетворительной.

5. Замечания об изотермическом цепном распространении пламе

Отрезание путем умножения на $(1 - z)$ в тепловом распространен пламени, как указывалось, является случайным.

Однако при рассмотрении цепных и автокаталитических реак представляет интерес предположение о том, что скорость химической ре ции пропорциональна концентрации образующегося при реакции кон ного продукта. Так, например, если представить себе, что превраще A и B (их концентрации обозначим через a и b) происходит при столк вениях молекул A и B по уравнению

$$A + B = 2B,$$

то в предположении постоянной температуры получим возможность р пространения пламени, зависящую от того, что образующееся при реак вещество B диффундирует в соседние слои, где содержалось чистое ве ство A, и вызывает в них химическую реакцию, константу скорости торой обозначим через C. Получим уравнение, тождественное (20), с

$$\Phi(a,\ b) = C \cdot a \cdot b, \quad b = a_0 - a, \quad \Phi_m = C a_0^2,$$
$$\varphi(z) = z\,(1 - z).$$

В связи с проблемой распространения цепной химической реак это уравнение было рассмотрено в неопубликованных работах Б. Н. С лова и О. М. Тодеса, проделанных в ИХФ в 1937—1938 гг.; результ этих работ приведены в статье Д. А. Франк-Каменецкого и автора [В. И. Скобелкин обратил внимание автора на весьма интересную раб А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова [12], опуб кованную в 1937 г. в малораспространенном издании. В этой работе в св с рассмотрением эквивалентной биологической задачи уже содержа притом в более строгом и четком виде, все результаты, полученные по в ИХФ по этому вопросу.

Показано, что уравнение (20) при $\varphi(z)$ по формуле (42) имеет решен удовлетворяющие граничным условиям, при всех

$$m \geqslant m_1 = 2, \qquad u \geqslant 2\sqrt{\frac{CDa_0}{\rho}}.\ *$$

Выяснен физический смысл этих решений: при $\varphi(z)$ по формуле (42) д в отсутствии диффузии можно задать начальное распределение a в пространстве, удовлетворяющее условию $a = a_0$, $b = 0$ при $x \to -$ которое дает распространение реакции в пространстве. Цитирую [дословно: «Кажущееся перемещение вещества справа налево будет з вызвано на самом деле ростом его плотности в каждой точке, прои дящим совершенно независимо от течения процесса в других точк Время реакции по уравнению:

$$\frac{da}{dt} = Cab = \frac{C}{\rho}\, a\,(a_0 - a), \qquad (4$$

логарифмически зависит от начальной величины $a_0 - a$, стремясь к конечности при $a_0 - a \to 0$, $a \to a_0$. Задаваясь распределением:

---

* Заметим, что формально возможны решения и при $m < 2$, но эти решения буют существования областей $z > 1$, $a > a_0$, $b < 0$, в которых $\Phi < 0$; все это ук вает на их полную физическую нереальность.

$$a = a_0(1 - e^{nx}) \quad (\text{при } x < 0), \tag{44}$$

овлетворяющим условию $a \to a_0$, $x \to -\infty$, мы получим линейную висимость времени реакции от координаты, что приведет к кажущемуся ремещению с постоянной скоростью; чем меньше n, тем больше эта орость. Рассматривая нестационарную задачу, которая для частного учая (42) имеет вид:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{C}{\rho}a(a_0 - a), \tag{45}$$

олмогоров, Петровский и Пискунов показали, что при неограниченном зрастании времени $t \to \infty$ участок кривой $a(x, t)$, на который прихотся основная часть изменения a от a_0 до нуля, перемещается в пространве со скоростью, приближающейся к минимальному значению, удовлеоряющему стационарному уравнению

$$u = 2\sqrt{\frac{CDa_0}{\rho}}, \tag{45a}$$

само распределение $a(x, t)$ также стремится к решению стационарного равнения. Этим окончательно подтверждается физический вывод, что любом случае локального воспламенения реакция будет перемещаться скоростью по формуле (45а), а большие скорости физически нереальны*.

Следуя Скалову, можно элементарно найти предельное максимальное начение скорости в нестационарной задаче, рассматривая видоизмененное равнение

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{C}{\rho}a_0(a_0 - a), \tag{46}$$

овпадающее с (45) при $a_0 - a \ll a_0$. Уравнение (46) рассматриваем ри начальных условиях $t = 0$, $a = a_0$ везде, кроме малой области близи $x = 0$, где $a \ll a_0$. Подстановкой

$$a = a_0 - qe^{\frac{C}{\rho}a_0 t}, \tag{47}$$

олучим для q уравнение диффузии без источников:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}; \quad q = A\cdot\frac{1}{\sqrt{t}}e^{\frac{x^2}{4Dt}}, \tag{48}$$

$$a = a_0 - A\frac{1}{\sqrt{t}}e^{\frac{C}{\rho}a_0 t - \frac{x^2}{4Dt}}. \tag{49}$$

Найдем связь между x и t в точке, в которой $a = a' < a_0$, т. е. закон перемещения в пространстве заданной концентрации a'

$$\frac{C}{\rho}a_0 t - \frac{x^2}{4Dt} = \ln(a_0 - a') - \ln A + \frac{1}{2}\ln t. \tag{50}$$

В пределе при $t \to \infty$ это даст

$$x^2 = \frac{4DCa_0t^2}{\rho}, \quad x = t\cdot 2\sqrt{\frac{DCa_0}{\rho}}, \tag{51}$$

* Нереальность бо́льшего u можно установить также по способу отрезания (см. выше), рассматривая уравнение: $\Phi = 0$, $a_0 - a < \varepsilon$, $\Phi = Ca(a_0 - a)$, $a_0 - a > \varepsilon$ и находя единственное в этом случае значение m и соответствующее u. При $\varepsilon \to 0$ $u \to 2\sqrt{\frac{C}{\rho}Da_0}$.

$$u \to 2\sqrt{\frac{C}{\rho} Da_0},$$

что и требовалось доказать. Остается заметить, что замена $\frac{C}{\rho} a(a_0 - a)$ на $\frac{C}{\rho} a_0(a_0 - a)$ является мажорацией и могла дать только преувеличенную, но не преуменьшенную скорость.

6. Обоснование приближенных формул для реакций, сильно зависящи[х] от температуры

Возвращаясь к интересующей нас теории теплового распространени[я] пламени, рассмотрим приближенные выражения скорости пламени, которые можно построить в том случае, если скорость реакции быстр[о] возрастает с повышением температуры, так что функция Φ формулы (18) (в которой уже a и T выражены через H) имеет острый максимум при H близком к H_2.

В уравнении (20) это означает, что $\varphi(z)$ имеет острый максимум пр[и] $z \ll 1$. Этот случай представляет наибольший интерес для типичны[х] химических реакций горения.

В старом предположении (22), что $\varphi(z)$ отлично от нуля только пр[и] $z < \beta$, можно дать строгую оценку верхней и нижней границы величины m, притом в таком виде, что при $\beta \to 0$ они стремятся к одному и тому ж[е] значению, которое и является предельным выражением m при малом β.

Разобьем всю область интегрирования z от 0 до 1 на две части: от 0 до β и от β до 1. Во второй части

$$\varphi = 0, \quad \frac{dy}{dz} = -m, \quad y = y(\beta) - m(z - \beta),$$

$$y(1) = 0 = y(\beta) - m(1 - \beta), \tag{52}$$

откуда следует

$$m = \frac{y(\beta)}{1 - \beta}, \tag{53}$$

так что нахождение m сводится к определению $y(\beta)$, причем преувеличенно[е] значение $y(\beta)$ даст преувеличенное значение m. В первой области мы найде[м] заведомо преувеличенное значение y_{max}, отбрасывая отрицательны[й] член my:

$$y\frac{dy}{dz} = \varphi - my < y_{max}\frac{dy_{max}}{dz} = \varphi; \tag{5}$$

$$y_{max} = \sqrt{2\int_0^z \varphi\, dv}; \quad y_{max}(\beta) = \sqrt{2\int_0^\beta \varphi\, dv} = \sqrt{2I}, \tag{5}$$

где v — вспомогательная переменная интегрирования, I — сокращенно[е] обозначение интеграла $\int_0^\beta \varphi\, dv$; пределы интегрирования можно распростр[а]нить и до единицы, не изменяя заметно интеграла, так как мы рассматр[и]ваем случай функции φ, имеющий острый максимум при малом $z <$ [...]

Итак, примем

$$I = \int_0^1 \varphi\, dv. \tag{5}$$

:юда получаем верхнюю границу m

$$m < m_{\max} = \frac{1}{1-\beta}\sqrt{2I} \to (1+\beta+\ldots)\sqrt{2I} \quad \text{при } \beta \ll 1. \tag{57}$$

Для того чтобы найти нижнюю границу $y_{\min}$ величины y, напишем авнение в виде, решенном относительно $\frac{dy}{dz}$, и подставим в правую ть вместо y мажорирующее его значение $y_{\max}(z)$ из (55):

$$\frac{dy}{dz} = \frac{\varphi}{y} - m > \frac{\varphi}{y_{\max}} - m = \frac{dy_{\min}}{dz},$$

$$y > y_{\min} = \int_0^z \frac{\varphi(v)\,dv}{y_{\max}} - mz = \int_0^z \frac{\varphi(v)\,dv}{\sqrt{2\int_0^v \varphi(w)\,dw}} -$$

$$- mz = \sqrt{2\int_0^z \varphi\,d\varphi} - mz; \tag{58}$$

$$y(\beta) > y_{\min}(\beta) = \sqrt{2\int_0^\beta \varphi dv - m\beta} = \sqrt{2I} - m\beta; \quad m > m_{\min} = \sqrt{2I}.$$

Таким образом, при малых β верхняя и нижняя границы в пределе впадают и дают предельное выражение

$$m = \sqrt{2I} = \sqrt{2\int_0^1 \varphi\,dv}. \tag{59}$$

имическая кинетика приводит обычно к выражению

$$\Phi(a, T) = \text{const}\cdot a^n e^{-A/RT}, \tag{60}$$

торое после преобразования даст

$$\varphi(z) = Cz^n e^{-\frac{\chi}{1-\lambda z}}, \quad \chi = \frac{A}{RT_2} \gg 1, \quad \lambda = 1 - \frac{T_0}{T_2} < 1. \tag{61}$$

го выражение можно приближенно представить, пользуясь предложеием Франк-Каменецкого [16], в виде

$$\varphi(z) = Ce^{-\chi} z^n e^{-\chi\lambda z}, \tag{62}$$

о даст согласно (59) (при учете того, что $e^{-\chi\lambda} \ll 1$)

$$m = \sqrt{\frac{2Ce^{-\chi}}{(\chi\gamma)^{n-1}}\, n!}. \tag{63}$$

ыражения (59) и (63) и представляют собой те приближенные решения, оторые были даны ранее в работах Д. А. Франк-Каменецкого и автора [9] автора [14], где подробно даны также физико-химические следствия тих результатов. Мы не будем здесь повторять менее строгого, но более

наглядного вывода этих формул непосредственно из уравнения (6) или (
в координатах x, T или x, H; как мы видели здесь, строгий математическ
анализ подтверждает правильность этого вывода. Выражения (60), (
не обращаются в нуль при $T = T_0$ и $z = 1$. Однако численный рас
показывает, что они при этом весьма малы (как экспоненты больш
отрицательных чисел). Связанные с этим принципиальные трудности
способ их преодоления были выяснены выше. Очевидно, что при отреза
$\varphi(z)$ в области, где $\varphi(z) \ll 1$, роль величины β ($\varphi = 0$ при $z > \beta$) буд
играть величина $\frac{\mu}{\varkappa\lambda}$, где μ порядка нескольких единиц.

Таким образом, выражение (63) и соответствующие формулы прежн
работ правильны в пределе, при $\varkappa\gamma \gg 1$ (что соответствует случаю $\beta \ll$
т. е. при

$$\frac{A(T_2 - T_0)}{RT_2^2} \gg 1, \qquad (6$$

что и указывалось в этих работах [9, 14]).

Методом последовательных приближений можно получить и поправ
порядка $\frac{1}{\varkappa\lambda}$, $\frac{1}{\varkappa}$ и их степеней в выражении (63) (см., например, рабо
П. Г. Смирнова [15]), однако при современном уровне знаний о скорос
химической реакции и ряде допущенных идеализированных предпол
жений (например, об отсутствии теплопотерь) такое уточнение не предста
ляет практического интереса.

7. Случай смеси газов различного молекулярного веса

Остановимся вкратце, опуская промежуточные выкладки, на т
случаях, когда нет тождественной связи (16) между концентрацией и те
пературой.

Такой связи нет:

а) если $Dc\rho \neq k$ и $\gamma \neq 0$, что имеет место в смеси газов, существен
отличающихся по молекулярному весу;

б) если в пламени происходит несколько (параллельных или послед
вательных) химических реакций и соотношение их уравнений и скорост
таково, что концентрации различных химических веществ не связан
между собой алгебраическими соотношениями.

В первом случае мы должны рассмотреть два уравнения (6) и (7
Вводим также безразмерные переменные аналогично (19). Для определе
ности за единицу скорости реакции мы теперь примем $\Phi_m = \Phi(a_0, T$
за единицу теплопроводности и теплоемкости — их значения в продукта
горения $K_m = k(0, T_2)$, $C_m = c(0, T_2)$.

Введем далее безразмерную относительную концентрацию α и други
использованные ранее, безразмерные величины:

$$\alpha = \frac{a}{a_0}; \quad z = \frac{H_2 - H_0}{H_2 - H_0};$$

$$\varphi(\alpha, z) = \frac{k(aT)\,\Phi(a, T)\,C_m}{C(a, T)\,K_m\Phi_m};$$

$$y = -\frac{c}{k}\frac{dz}{dx}\sqrt{\frac{C_m(H_2 - H_0)}{K_m\Phi_m}};$$

$$m = \rho u\sqrt{\frac{C_m(H_2 - H_0)}{hK_m\Phi_m}}; \quad H_2 - H_0 = ha_0. \qquad (65$$

В этих переменных уравнения теплопроводности и диффузии преобразуются к виду:

$$y\frac{dy}{dz}+my-\varphi(\alpha, z)=0 \qquad (66)$$

$$y\frac{d}{dz}\vartheta y\frac{d\alpha}{dz}-y\frac{d}{dz}\theta\alpha y+my\frac{d\alpha}{dz}-\varphi(\alpha, z)=0, \qquad (67)$$

где

$$\vartheta=\vartheta(\alpha, z)=\frac{Dc\rho}{k}; \quad \theta=\theta(\alpha, z)=\frac{\gamma D\rho(H_2-H_0)}{kT}.$$

Граничные условия $z=0$, $y=0$, $\alpha=0$, $z=1$, $y=0$, $\alpha=1$. Безразмерные величины ϑ и θ характеризуют: первая — отношение диффузии к температуропроводности, вторая — роль термодиффузии. Обе величины, вообще говоря, зависят от состава и температуры, т. е. зависят от безразмерных переменных α и z, однако ϑ и θ не имеют ни особенностей, ни нулей во всей области изменения α и z. Величина $\vartheta>0$ всегда; $\vartheta>1$ смеси, содержащей малое количество легкого газа (например, H_2+O_2 или H_2+Br_2 при недостатке водорода). Как правило, в смесях, в которых $\vartheta>1$; $\gamma<0$; $\theta<0$ (в термодиффузионном равновесии легкий газ, как правило, концентрируется в горячей части сосуда).

При $\vartheta=1$ и $\theta=0$ система имеет очевидное решение $\alpha=z$, которое й было использовано раньше.

В общем случае произвольных ϑ, θ и φ * можно предложить метод попыток, аналогичный описанному выше и заключающийся в численном интегрировании уравнений для разных m при начальных условиях в точке $z=0$ и подборе интерполяцией такого m, для которого решение удовлетворяет условиям при $z=1$.

Трудность заключается в том, что по общей теории для интегрирования уравнения второго порядка для α необходимо при $z=0$, кроме $\alpha=0$, задать еще и производную $\frac{d\alpha}{dz}$; необходимо выяснить также, будут ли одновременно выполняться при одном m оба условия $\alpha=1$ и $y=0$ при $z=1$.

Деля уравнения (66) и (67) на y и интегрируя, найдем для решений, удовлетворяющих условию $\alpha=0$, $y=0$ при $z=0$

$$y(1)+m=\int_0^1\frac{\varphi}{y}dz=\left(\vartheta y\frac{d\alpha}{dz}\Big|_{z=1}-\vartheta y\frac{d\alpha}{dz}\Big|_{z=0}\right)-\theta\alpha(1)y(1)+m\alpha(1) \qquad (68)$$

Следовательно, то m, при котором $y(1)=0$, удовлетворит также $\alpha(1)=1$, если $y\frac{d\alpha}{dz}=0$ при $z=0$ и при $z=1$**.

Вблизи $z=1$, $\alpha=1$, $y=0$ в той области, в которой $\varphi=0$, уравнения сводятся к системе

$$\frac{dy}{dz}=-m, \quad y=m(1-z); \qquad (69)$$

$$\frac{d}{dz}\vartheta(1-z)\frac{d\alpha}{dz}-\frac{d}{dz}\theta\alpha(1-z)+\frac{d\alpha}{dz}=0.$$

* На φ наложены условия $\varphi=0$ при $\alpha=0$, $\varphi=0$ в окрестности $\alpha=1$, $z=1$, т. е. $\Phi=0$ при T, a близких к T_0, a_0 в исходной смеси, что необходимо для существования режима распространения (см. выше).

** Выполнение $y=0$ при $z=0$ и $z=1$ для этого недостаточно, так как $\frac{d\alpha}{dz}$ может стремиться к бесконечности.

Оставляя главные члены (по малому $1 - z$) получим:

$$\frac{d^2\alpha}{dz^2} = \left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right)\frac{1}{1-z}\,\frac{d\alpha}{dz} - \frac{\theta}{1-z}\,; \qquad * (70)$$

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{\theta}{1 - \frac{1}{\vartheta}} + \mathrm{const}\,(1-z)^{\frac{1}{\vartheta}-1}$$

Таким образом, по какому бы закону ни подходила кривая $\alpha(z)$ к точке $z = 1$ при том m, при котором в этой точке $y = 0$, автоматически

$$y\frac{d\alpha}{dz} = m(1-z)\frac{d\alpha}{dz} \equiv 0,$$

при $z = 1$ также и в том случае ($\vartheta < 1$), когда $\frac{d\alpha}{dz} \to \infty$ при $z = 1$.

Таким образом, для нахождения m достаточно задаться:

$$z = 0, \quad y = 0, \quad \alpha = 0, \quad y\frac{d\alpha}{dz} = 0, \qquad (71)$$

и искать m, при котором решение, удовлетворяет $y = 0$ при $z = 1$; условия $\alpha = 1$, $z = 1$ будут выполнены автоматически.

Задаваясь при малых α видом $\varphi = \alpha^n\psi(z)$, где $\psi(0) \neq 0$, найдем при малых $z \ll 1$:

$$\alpha = z \text{ при } n > 1; \quad \alpha = \frac{z}{\vartheta} \text{ при } n < 1$$

$$\alpha = z\left\{\vartheta + (1-\vartheta)\left[\sqrt{\frac{m^2}{\psi(0)} + \left(\frac{m^2}{2\psi(0)}\right)^2} - \frac{m^2}{2\psi(0)}\right]\right\}^{-1} \text{ при } n = 1. \qquad (72)$$

Как правило, при горении газов функция φ имеет вид:

$$\varphi(\alpha, z) = \mathrm{const}\,\alpha^n e^{-A/(1-z\lambda)} \cong \mathrm{const}\,\alpha^n e^{-A\lambda z}, \qquad (73)$$

где $A = \frac{E}{RT_{\text{г}}} > 1$.

A обычно лежит между 7 и 20, $\lambda = \frac{T_2 - T_0}{T_2}$, $1 - \lambda = \frac{T_0}{T_2}$ обычно лежит между $1/4$ и $1/10$. При $z = 0$ $\varphi = 0$. При весьма малых z

$$z < \frac{1}{A\lambda} \ll 1.$$

φ растет с ростом z за счет роста α, однако при дальнейшем увеличении z быстро (экспоненциально) падает. Для интеграла $\int \varphi\, dz$ главную роль играет область максимума φ, около $z = \frac{n}{A\lambda} \ll 1$.

При этом, из сделанных ранее оценок (57), (58) следует, что

$$m \cong y_{\max} \cong \sqrt{2\int_0^1 \varphi dz}.$$

---

* Значения ϑ и θ в (70) и ниже берутся при $z = 1$, $\alpha = 1$.

В главной области вблизи максимума φ и максимума y

$$my \cong 2\int \varphi\, dz \cong \frac{n}{A\lambda}\, \varphi_{\max} \ll \varphi_{\max} \cong y \frac{dy}{dz}, \tag{74}$$

ткуда видно, что в области химической реакции главные члены (67) суть

$$\varphi(\alpha, z) \cong y \frac{d}{dz}\, \vartheta y\, \frac{d\alpha}{dz}$$

отброшенные члены меньше оставленных в отношении $\left.\frac{n}{A\lambda}\right)$, откуда ледует в этой области

$$y \frac{d}{dz}\, \vartheta y \frac{d\alpha}{dz} \cong y \frac{dx}{dz}, \qquad \frac{d\alpha}{dz} \cong \frac{1}{\vartheta}; \quad \alpha \cong \frac{z}{\vartheta}, \tag{75}$$

не зависимо от значения m, определяющего соотношение α и z в пределе при весьма малом z.

Приведенный результат, верный в пределе при весьма большой теплоте активации (большом A), был указан автору Л. Л. Ландау. Из него вытекает в этом предельном случае простая формула для скорости пламени:

$$m = \sqrt{2\int_0^1 \varphi\, dz}, \text{ где } \varphi = \varphi(a, z) = \varphi\left(\alpha = \frac{z}{\vartheta};\ z\right). \tag{76}$$

Таким образом, в случае реакции с большой теплотой активации, скорость которой $\Phi \sim a^n$, при $Dc\rho \neq k$ скорость пламени, вычисленную из элементарной теории (59), надо умножить на $\left(\frac{Dc\rho}{k}\right)^{-n/2}$, чтобы получить истинное значение, а при произвольной зависимости Φ от a в Φ подставлять

$$a = a_0 \frac{k}{Dc\rho}\, \frac{H_2 - H}{H_2 - H_0} \text{ при } \frac{H_2 - H}{H_2 - H_0} \ll 1. \tag{77}$$

Здесь мы можем только упомянуть, что из вида распределения a и T в пространстве автором были сделаны выводы о неустойчивости плоского фронта пламени относительно искривления его при $Dc\rho > k$ [14]. Физические особенности таких смесей были подтверждены в экспериментальных работах Дроздова и Зельдовича [16].

8. Уравнение экзотермической цепной реакции

Случай нескольких химических реакций является весьма распространенным. Для описания горения взрывчатой смеси с цепной кинетикой необходимо рассматривать по крайней мере две концентрации: исходного вещества (a) и активных центров, активного промежуточного продукта (b). В ряде работ школы акад. Н. Н. Семенова в ИХФ было обнаружено предсказанное цепной теорией образование большого количества активных центров при реакциях окисления; тем более есть основания ожидать этого в пламени.

В некоторых случаях благодаря определенным соотношениям между константами задачу удается свести к случаю одной реакции: так, в случае озона, рассмотренном Льюисом и Эльбе [8], при наличии быстрой обратимой реакции, между концентрацией активных центров и исходного

вещества устанавливается равновесное термодинамическое соотношение. При быстром превращении исходного вещества в активные центры с выделением большого количества тепла скорость распространения пламени может определяться одной первой реакцией, последующее медленное превращение центров в конечные вещества не влияет на скорость пламени. С математической точки зрения эти случаи тривиальны. Однако в наиболее часто встречающемся нетривиальном случае, как правило, превращение a в b происходит с малым выделением тепла, с большой теплотой активации и автокатализируется b, а превращение b в конечные продукты сопровождается выделением большого количества тепла и слабо зависит от температуры. В качестве примера приведем систему уравнений для идеализированной типичной цепной реакции.

Пусть реакция такова, что в замкнутом и теплоизолированном сосуде уравнения кинетики и изменения температуры имеют вид:

$$\rho \frac{da}{dt} = -B_1 abe^{E/RT};$$

$$\rho \frac{db}{dt} = B_1 abe^{-E/RT} - B_2 b^2; \qquad c\rho \frac{dT}{dt} = hB_2 b^2 \qquad (78)$$

Уравнения распространения при $Dc\rho = k$, $\gamma = 0$ и при дополнительных упрощенных предположениях $k = \text{const}$, $c = \text{const}$, притом в виде, преобразованном к безразмерным переменным, можно записать так:

$$y \frac{dy}{dz} + my - \beta^2 = 0; \qquad (79)$$

$$y \frac{d}{dz} y \frac{d\alpha}{dz} + my \frac{d\alpha}{dz} - B\beta\alpha e^{-A_1 z} = 0; \qquad (80)$$

$$y \frac{d}{dz} y \frac{d\beta}{dz} + my \frac{d\beta}{dz} - \beta^2 + B\beta\alpha e^{-A_1 z} = 0, \qquad (81)$$

где $B = \frac{B_1}{B_2} e^{-E/RT_2}$, $E_1 = E_1 \frac{T_2 - T_0}{RT_2^2}$,

$$\alpha = \frac{a}{a_0} \qquad \beta = \frac{b}{a_0},$$

где a_0 — начальная концентрация вещества, остальные безразмерные переменные такие же, как и выше, с условиями: $z=0$, $\alpha=0$, $\beta=0$, $y=0$, $y\frac{d\beta}{dz}=0$,

$$z = 1, \ \alpha = 1, \ \beta = 0, \ y = 0,$$

$$y \frac{d\alpha}{dz} = 0, \quad y \frac{d\beta}{dz} = 0,$$

Легко найдем:

$$y \frac{d}{dz} y \left(\frac{d\alpha}{dz} + \frac{d\beta}{dz} - 1\right) + my \left(\frac{d\alpha}{dz} + \frac{d\beta}{dz} - 1\right) = 0, \qquad (82)$$

откуда

$$\alpha = z - \beta.$$

Таким образом, перейдем к двум уравнениям

$$y \frac{dy}{dz} + my - \beta^2 = 0;$$

$$y \frac{d}{dz} y \frac{d\beta}{dz} + my \frac{d\beta}{dz} - \beta^2 + B\beta(z-\beta)e^{-A_1 z} = 0, \quad (83)$$

$1 < z \gg \frac{1}{A_1}$ мы положим $e^{-A_1 z} \equiv 0$.

В настоящее время способ нахождения собственного значения m в такой теме не ясен; в наиболее интересном практически случае горения сме- водорода с кислородом (в этом случае можно считать известными все дящие в уравнение константы) дело осложняется еще и тем, что $Dc\rho \neq k$, равнения (83) войдут ϑ_a и ϑ_b, так что придется рассматривать систему х уравнений. Все же главной трудностью является рассмотрение по- ения решений в окрестности особых точек и условий одновременного юлнения граничных условий всеми переменными; численное интегри- вание систем обыкновенных дифференциальных уравнений при разных чениях одного параметра не представляет особых затруднений.

Пользуюсь случаем выразить благодарность Л. Д. Ландау и Д. А. анк-Каменецкому за ценные дискуссии и А. И. Розловскому за актив- о помощь в подготовке рукописи к печати и ряд ценных замечаний и правок.

Выводы

1. Составлены уравнения теплопроводности и диффузии с учетом хи- ческой реакции в пламени, распространяющемся по взрывчатой смеси.

2. Выяснены общие свойства распределения температуры в пламени

3. Выяснены условия, которым должна удовлетворять химическая акция для того, чтобы был возможен режим распространения пламени постоянной скоростью.

4. При определенном соотношении диффузии и теплопроводности дан тод определения скорости пламени из уравнения численным интегри- ванием и показана его однозначность.

5. Дана оценка в квадратурах верхнего и нижнего предела скорости амени; при увеличении температурной зависимости скорости реакции а предела сближаются, стремясь к значению, которое было дано в преды- щих работах на основании физических соображений.

6. Дан метод решения и предельное значение скорости при произволь- м соотношении диффузии и теплопроводности.

7. Составлены уравнения распространения пламени при цепной реак- ии.

Академия Наук СССР
нститут химической физики
Отдел горения
Москва

Поступило
10. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

. В. А. Михельсон, Собрание сочинений, т. I, Москва, Изд-во «Новый агроном», 1930; Wied. Ann. d. Phys., 37, 1, 1889.
. E. Jouguet. Méchanique des explosifs Paris, Doin, 1917. C. R., 156, 872 1058, 1913; 179, 454, 1924; 168, 820, 1919.
. W. Nusselt, Zs. V. D. I., 59, 872, 1915.
. P. Y. Daniell, Proc. Soc., Lond., 136, 393, 1939.
. Taffanel, C. R., 157, 714, 1913, 158, 42, 1913.
. W. Jost, Explosions-und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin, Springer, 1939; W. Jost u. L. Müffling, Z. phys. Chem. A. 181, 208, 1938.
. H. Sachse, Z. phys. Chem., A. 180, 305, 1937.
. B. Lewis a. Elbe, J. Chem. Phys., 2, 537, 1934.
. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 12, 100, 1938; Acta Physico-chemica URSS, 9, 341, 1938.
. А. Ф. Беляев, Журн. физ. химии, 12, 94, 1938; Acta Physico-chimica URSS, 8, 763, 1938.
. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 19, 693, 1938.

12. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский и Н. С. Пискун
Бюллетень Моск. гос. ун-та, секция А, 1, вып. 6, 1937, Москва ОНТИ.
13. Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 18, 411, 1938; Журн. физ. хим
13, 738, 1939; C R. URSS, 18, 413, 1938.
14. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонация газов, Изд-во АН СС
Ленинград, 1944.
15. П. Г. Смирнов, Труды Воронежского гос. ун-та, 11, Физматотдел, вып,
стр. 15, 1939.
16. Н. П. Дроздов и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 17, 134, 19

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДИАМЕТРЫ УСТОЙЧИВОЙ ДЕТОНАЦИИ СМЕСИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Р. Х. Курбангалина

Несмотря на незначительное практическое применение жидких взрывчатых веществ, изучение их детонационной способности представляет большой интерес.

В теории взрывчатых веществ одним из важных вопросов является вопрос о механизме химического превращения вещества при детонационном распаде. Решению этого вопроса может способствовать исследование поведения взрывчатого вещества (определение величины предельного диаметра, скорости детонации) вблизи предельных условий [1].

Небезынтересно также сопоставление характера детонации различных жидких взрывчатых веществ. Как известно, нитроглицерин [2] и аналогичные ему нитроэфиры — нитрогликоль и метилнитрат, в зависимости от диаметра заряда и от мощности инициатора детонируют либо с большой, либо с малой скоростью. Имеются ли такие различные скорости детонации для других жидкостей, неизвестно.

В наших опытах были определены величины предельного диаметра, при котором еще возможна устойчивая детонация, для смеси перекиси водорода с метиловым спиртом и хлорной кислоты с этиловым спиртом.

1. Смесь перекиси водорода с метиловым спиртом

Перекись водорода как основа для взрывчатых веществ [3] была предложена еще в 1916 г. Но такие взрывчатые смеси не получили распространения из-за того, что они склонны к самовоспламенению, а, кроме того, сама перекись водорода сильно действует на кожу. Бамбергер и Нуссбаум [4] исследовали взрывчатые свойства смесей перекиси водорода с параформальдегидом, древесной мукой, крахмалом и др. и установили, что эти смеси являются бризантными взрывчатыми веществами и при испытании в бомбе Трауцля дают расширение 400 см^3. Л. Медар [4], исследуя характер разложения перекиси водорода, установил, что 99,6%-ная перекись детонирует в металлических трубках с прочной стенкой (сталь) от взрыва 50 г тэна при внутреннем диаметре 34 мм. Добавка воды сильно уменьшает чувствительность перекиси. 85%-ная перекись в таких условиях уже не детонирует. Кроме того, он указывает, что добавка горючих жидкостей к перекиси увеличивает ее чувствительность к инициирующему импульсу. Смесь перекиси водорода с метиловым спиртом детонирует от детонатора — 2 г гремучей ртути — в трубках даже с непрочной стенкой. Л. Медар измерил по методу Дотриша скорость детонации смеси 67% H_2O_2, 21,2% CH_3OH, 11,8% H_2O в стеклянной трубке с внутренним диаметром 29 мм.

Теплота взрыва для смеси $3H_2O_2 + CH_3OH = 5H_2O + CO_2$ составляет 1380 кал/кг при образовании воды в парообразном состоянии. Применяемый нами раствор перекиси водорода содержал 80% перекиси, 18% воды и 2% стабилизатора неорганической природы. Соответственно этому составу теплота взрыва для нашей смеси составляла $\sim$ 1100 кал/кг.

Смешение перекиси с метиловым спиртом производилось за несколько минут до взрыва и плотность смеси была 1,19 г/см³. Испытания проводились в цилиндрических стеклянных трубках толщиной стенок 0,5—0,7 мм, имеющих воронкообразное расширение в верхней части для инициирования. Инициирование осуществлялось с помощью тэновой шашки весом 6—8 г, плотностью 1,6 г/см³ и диаметром 17 мм, погруженной в смесь в воронке. Длина заряда (трубки) была 30 см. Внутренние стенки трубки слегка покрывались парафином для замедления разложения перекиси под действием стеклянной поверхности. Процесс детонации фиксировался на движущуюся пленку. На рис. 1, 2, 3 * приведены полученные фотографии. Рис. 1 изображает детонацию смеси со скоростью 2000 м/сек. Такая скорость наблюдается при диаметрах трубок выше 3 мм.

При диаметре трубок выше 16 мм смесь детонирует со скоростью 6400 м/сек (рис. 2). Если диаметр трубки находился в пределах от 16 до 20 мм, то в условиях наших опытов начавшаяся со скоростью 6400 м/сек детонация, пройдя несколько сантиметров, скачком переходила (рис. 3) в скорость 2000 м/сек, с которой доходила до конца заряда. Лишь при диаметре 20 мм (и более) детонация проходила с большой скоростью (6400 м/сек) до конца трубки. Эта величина большой скорости очень близка к измеренной Л. Медар [4] скорости детонации 6720 м/сек для смеси с меньшим количеством воды.

Величина большой и малой скорости с изменением диаметра практически остается постоянной.

Таким образом, из этих данных очевидно, что исследуемая смесь имеет две дискретные группы скоростей и для нее наблюдается скачкообразный переход большой скорости в малую, как и в случае нитроэфиров [5]. Полученная величина предельного диаметра для большой скорости этой смеси (16—20 мм) сильно отличается от такового для жидких нитроэфиров (2,5 мм) [6]. Эта разница объясняется тем, что содержащееся в смеси значительное количество воды (16% по весу в смеси), уменьшая теплоту взрыва, увеличивает предельный диаметр смеси. Из нашей неопубликованной работы известно, что содержание такого количества воды в случае других жидких взрывчатых смесей увеличивает предельный диаметр в 15—20 раз. Допуская, что влияние воды и для этой смеси является таким же, можно заключить, что для безводной смеси перекиси водорода и метилового спирта предельный диаметр будет порядка 1 мм, т. е. меньше, чем для жидких нитроэфиров.

2. Смесь хлорной кислоты с этиловым спиртом

Еще Бертело [7] рекомендовал эфиры хлорной кислоты для применения во взрывной технике, но они не нашли применения из-за неустойчивости их к влаге, из-за опасности и неудобства обращения с ними.

Хлорная кислота, обладая большим избытком кислорода, с органическими веществами образует мощную взрывчатую систему, не уступающую по теплотам взрыва взрывчатым системам с азотной кислотой. Нами определялась величина предельного диаметра смеси водного раствора хлорной кислоты (содержание кислоты 65%) с этиловым спиртом. Безводная смесь хлорной кислоты с этиловым спиртом, распадаясь по уравнению

$$3HClO_4 + 2C_2H_5OH = 3HCl + 4CO_2 + 6H_2O,$$

выделяет 1500 ккал/кг. Поскольку применяемая нами смесь содержала в своем составе 30% воды по весу, то теплота взрыва такой смеси при распаде по вышеприведенному уравнению составляет ~1000 ккал/кг

* На всех рисунках стрелка указывает направление движения пленки.



Рис. 1. Детонация смеси в трубке диаметром $d = 3{,}5$ мм



Рис. 2. Детонация смеси в трубке диаметром $d = 20$ мм

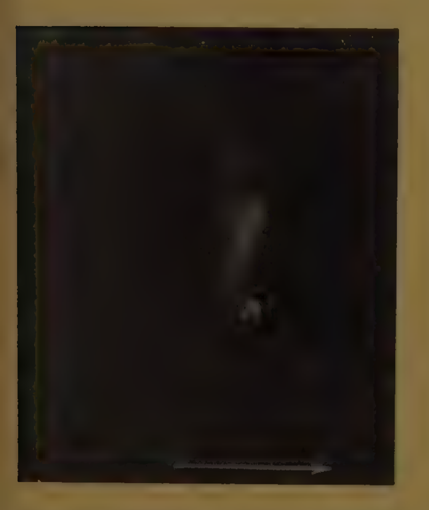


Рис. 3. Детонация смеси в трубке диаметром $d = 17$ мм. В точке A переход большой скорости в малую скорость



Рис. 4. Детонация смеси хлорной кислоты с этиловым спиртом в трубке диаметром $d = 20$ мм

(без учета теплот смешения). Методика опытов та же самая, что и в работе с перекисью водорода. На рис. 4 приведен один из фотоснимков полученных при детонации смеси. Смесь хлорной кислоты с этиловым спиртом (при содержании 30% воды) детонирует устойчиво в тонкостенных стеклянных трубках при диаметрах, больших 3 мм. При диаметре трубки ниже 3 мм детонация не идет. Скорость детонации смеси равна 1600 м/сек. Практически скорость детонации смеси не зависит от диаметра трубки. Исходя из теплоты взрыва, следовало бы ожидать детонацию этой смеси со скоростью, гораздо большей чем 1600 м/сек. Однако отсутствие большой скорости (даже при диаметре трубки 20 мм) еще не дает основания к утверждению, что она вообще не детонирует с большой скоростью. Наличие в смеси большого количества воды (30%), повидимому, сильно влияет в данном случае, как и в предыдущем, на величину предельного диаметра детонации смеси с большой скоростью. Можно ожидать, что при достаточно больших диаметрах заряда эта смесь будет детонировать со скоростью порядка 5000 м/сек.

Итак, из приведенных выше данных видно, что явление наличия двух групп скоростей детонации у одного и того же взрывчатого вещества присуще не только «азотнокислым сложным эфирам алифатических многоатомных спиртов», как это пишет Штеттбахер [8], но это явление присуще и другим жидким взрывчатым смесям, не являющимся эфирами азотной кислоты.

Выводы

Для смеси перекиси водорода с метиловым спиртом, содержащей 16% воды:

1. Установлено наличие двух групп скоростей детонации: большой и малой, а также скачкообразный переход большой скорости в малую.

2. Определена величина предельного диаметра детонации для обеих скоростей. Она равна для малой скорости 3 мм, а для большой скорости 20 мм.

3. Измерены скорости детонации. Величина малой скорости 2000 м/сек. Величина большой скорости 6400 м/сек.

Для смеси хлорной кислоты с этиловым спиртом, содержащей 30% воды, определена величина предельного диаметра. Она равна 3 мм. Скорость детонации смеси при диаметрах трубки 3—20 мм равна 1600 м/сек.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
6. V 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Харитон, Проблемы химической кинетики, горения и взрывов, вып. 1, 1947.
2. Наум, Нитроглицерин, 1934.
3. Германский патент 376106.
4. Bamberger, Nussbaum, Z. ges. Schiess- u. Sprengst., 22, 125, 1927. L. Medard, C. R., 222, 491, 1946.
5. Ю. Б. Харитон, С. В. Ратнер, ДАН, 41, 307, 1943. А. Я. Апин, В. К. Боболев, ДАН, 58, вып. 2, 1947.
6. Ю. Б. Харитон, В. С. Розинг, ДАН, 26, 360, 1939.
7. Berthelot, Sur la force des matières explosives, 2, 263.
8. Штеттбахер, Пороха и ВВ, стр. 65.

О ВЕЛИЧИНЕ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов

В. Г. Левич [1] недавно дал общую количественную теорию переноса вещества в размешиваемом растворе, имеющую большое значение для теории концентрационной поляризации. В практически важном случае вращающегося дискового электрода достаточного размера теория позволяет для ламинарного режима движения жидкости найти точное решение диффузионных уравнений.

Согласно теории Левича приэлектродный слой раствора, в котором происходит основное изменение концентрации, так называемый диффузионный слой, расположен внутри слоя с замедленным движением (пограничного слоя Прандтля). Концентрация раствора в диффузионном слое изменяется с удалением от поверхности в первом приближении по линейному закону. Таким образом, для величины предельного тока точная теория приводит к зависимости, близкой к зависимости, вытекающей из качественной теории Нернста:

$$i_L = nFcD\frac{1}{\delta},$$

где i_L — величина предельного тока, δ — толщина диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии, c — концентрация раствора, F — число Фарадея и n — число электронов, участвующих в реакции. Но, в отличие от теории Нернста, теория Левича позволяет рассчитать величину δ теоретически. Последняя, кроме того, оказывается зависящей не только от режима движения, но и от коэффициента диффузии. Для электролита $A_{z_2}B_{z_1}$ в случае дискового электрода теория дает следующее выражение для предельной плотности тока:

$$i_L = \frac{(z_1+z_2)\,nFD_1c}{z_2\,1{,}62\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}}\left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где z_1 и z_2 — валентности катиона и аниона, ω — угловая скорость вращения, равная $2\pi m$, где m — число оборотов в секунду, D — кинематическая вязкость жидкости; величина c выражена в молях катиона A на см³. $D = \frac{(z_1+z_2)\,D_1D_2}{z_1D_1+z_2D_2}$ — эффективный коэффициент диффузии электролита, D_1 — коэффициент диффузии реагирующего иона и D_2 — коэффициент диффузии второго иона.

Еще более простое выражение для величины предельного тока получается для случая, когда ион, диффузией которого определяется величина предельного тока, находится в растворе в присутствии избытка одноименных ионов, достаточном (при данной подвижности ионов) для того, чтобы действием электрического поля на движение ионов, ограничивающее скорость процесса, можно было пренебречь. Для этого случая

$$i_L = 0{,}617nFD\,\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c. \qquad (2)$$

Это же выражение, очевидно, действительно и для случая диффузии нейтральных частиц.

Таким образом из теории Левича следует, что на дисковом электроде диффузионный слой имеет по всей поверхности одинаковую толщину

$$\delta = 1,62\, D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \qquad (3)$$

Как показал Левич, имеющийся в литературе материал качественно хорошо подтверждает эту теорию, однако для количественного сопоставления он не нашел данных об экспериментах, проведенных при условиях, соответствующих условиям расчета. В позднейших работах мы также не нашли соответствующих данных. В частности, для проверки теории оказалось невозможным использовать данные Ван-Нейма [3], измерявшего скорость растворения кадмиевого диска в растворе иода в иодистом калии, так как диск в его опытах был вмонтирован в лопасть мешалки, что не соответствует гидродинамическим условиям вывода Левича *.

Поэтому представлялось целесообразным поставить специальные опыты для количественной проверки теории. Проверка производилась по диффузии растворенного кислорода к электроду, на котором происходила реакция катодного восстановления кислорода в слабых растворах серной кислоты. В качестве катодов применялись медный амальгамированный и серебряный электроды. Медный катод представлял собой конус с площадью основания (являвшегося рабочей поверхностью), равной 4,9 см² и высотой, равной 1,5 см. Вся боковая поверхность конуса и ось, к которой конус был прикреплен, были закрыты стеклянной воронкой, пришлифованной к конусу. Для уплотнения зазора шлиф на некотором расстоянии от края смазывался парафином.

Серебряный катод был сделан в виде диска диаметром 2,5 см с припаянной к нему стальной осью диаметром 0,3 см. Верхняя часть диска и ось были изолированы глифталевым лаком. После полировки производился контроль на величину вибрации электрода с помощью индикатора. Вибрация не превышала 0,04 мм.

Анод в виде большого кольца из платиновой проволоки помещался в горизонтальной плоскости, проходящей через поверхность электрода. Сосуд имел емкость 1 л. Число оборотов электрода изменялось в пределах от 0,5 до 60 об/сек.

1. Амальгированный электрод

Как известно из работ по полярографии [4], первой стадией восстановления растворенного кислорода на ртути является образование перекиси водорода. Эта реакция и была использована нами. Для каждой скорости вращения определялся предельный ток с помощью снятия поляризационной кривой. Соответствующие кривые приведены на рис. 1.

Измерения производились в 0,05 N серной кислоте, насыщенной кислородом воздуха. При вычислении растворимости кислорода учитывалась величина атмосферного давления. Растворимость кислорода при 760 мм принималась равной $2,63 \cdot 10^{-7}$ М/см³.

Потенциал измерялся компенсационным методом против сернокислортутного электрода.

Измерения производились при комнатной температуре (20±1°С). Точное соблюдение постоянства температуры в нашем случае не имело значения, так как при небольшом изменении температуры изменение коэф-

* Вывод, сделанный Мельвин-Хьюзом [2] о том, что результаты этих опытов вообще противоречат диффузионной теории, основан на недоразумении, так как расчет величины δ, произведенный им на основании данных Ван-Нейма, содержит ошибку, получившуюся в результате пересчета объема, выраженного в см³, в литры. В действительности δ равно $2,3 \cdot 10^{-3}$ см, а не 1 см.

фициента диффузии и вязкости компенсировалось изменением растворимости кислорода.

Коэффициент диффузии кислорода в 0,05 N растворе серной кислоты при 20°С был принят равным $1{,}98 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Вязкость раствора была принята равной 10^{-2} см²/сек.

В связи с тем, что начало нового электродного процесса (например, восстановление кислорода до воды или выделение водорода) вызывало в области предельного тока некоторое отклонение поляризационной кривой от строго вертикального подъема, величина предельного тока принималась нами равной току, соответствующему точке перегиба поляризационной кривой. Законность этого положения была проверена внесением поправки на второй электродный процесс, вычисленный путем экстраполяции кривой перенапряжения на малые плотности тока.

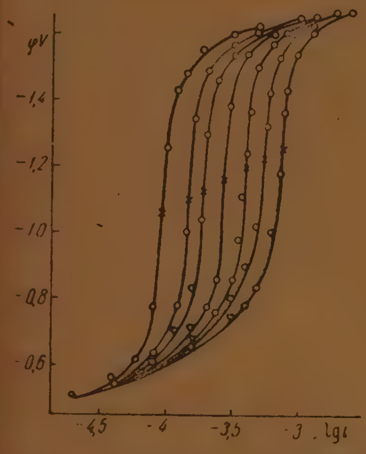


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала от логарифма плотности тока при различных скоростях вращения электрода. Скорости вращения, соответственно кривым слева направо: 0,53; 1,5; 2,66; 6; 11,7; 23,4; 40 об/сек., × — точки перегиба.

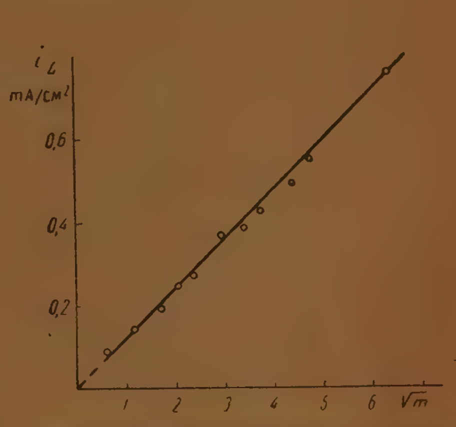


Рис. 2. Зависимость величины предельного тока от $\sqrt{m}$, где m — число оборотов в секунду медного амальгамированного электрода.

На рис. 2 приведены определенные таким способом величины предельного тока в зависимости от корня из числа оборотов (точки), которые сопоставлены с соответствующими значениями, вычисленными при помощи уравнения (2) (прямая).

Как видно из рисунка, найденные экспериментально значения предельных токов отличаются от вычисленных не более чем на 3%, что не превышает суммарной ошибки констант, использованных для расчета. Исключение составляет лишь наименьшая плотность тока (соответствующая скорости вращения 0,5 об/сек), которая отличается от теоретической на несколько большую величину (около 5%). Очевидно, что электрод в данном случае уже находится в условиях, при которых теория Левича неприменима, так как, во-первых, при таких малых числах Рейнольдса толщина прандтлевского пограничного слоя становится соизмеримой с размерами диска и, во-вторых, возможно, потому, что естественная конвекция становится величиной такого же порядка, что и вынужденная конвекция.

Из рис. 2 также видно, что опытные данные совпадают с теоретическими даже при скорости вращения электрода, равной 40 об/сек, что соответствует числу Рейнольдса Re = 8000. Это объясняется, повидимому, тем, что для диска характерно затягивание начала турбулентного режима.

2. Серебряный электрод

Реакция восстановления кислорода на этом электроде проводилась в 0,01 N серной кислоте.

Наши опыты показали, что величина предельного тока зависит от состояния поверхности серебряного электрода. Если поляризационную кривую снимать быстро и не доводить до больших отрицательных потенциалов или перед каждым измерением прерывать ток для окисления серебра кислородом, то получаются значения предельного тока, которые с точностью до 4% равны вычисленным в предположении, что в реакции участвуют два электрона, т. е. что при восстановлении кислорода образуется перекись водорода (кружки возле теоретической кривой, рис. 3). Количественное аналитическое определение перекиси водорода в растворе после электролиза подтвердило это предположение.

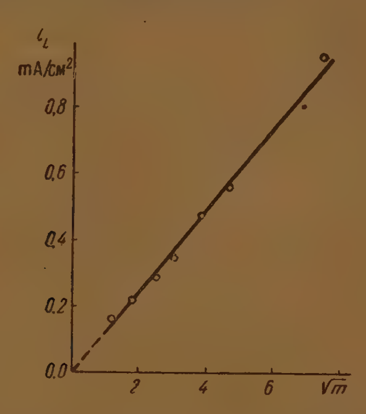


Рис. 3. Зависимость величины предельного тока от $\sqrt{m}$, где m—число оборотов в секунду окисленного серебряного электрода.

Если же перед измерениями подвергнуть электрод длительной катодной поляризации при высоком отрицательном потенциале, то получаются значения предельного тока, в полтора раза превышающие приведенные выше и свидетельствующие о том, что на частично восстановленной поверхности серебра примерно половина кислорода восстанавливается до перекиси водорода и половина — до воды.

Были проведены также опыты на окисленном серебряном электроде с поверхностью диска, свободной с обеих сторон от изолирующей лаковой пленки (оставалась изолированной только ось диска). В этом случае получилось довольно значительное расхождение (около 15%) между экспериментальными данными и результатами расчета, произведенного при учете величины поверхности обеих сторон диска. Это расхождение связано с тем, что в этом случае сказывается наличие оси, меняющей гидродинамические условия на верхней плоскости, и наличие незакрытой боковой цилиндрической поверхности диска.

Выводы

1. Измерены значения предельного тока реакции катодного восстановления растворенного кислорода до перекиси водорода в зависимости от скорости вращения дискового электрода в интервале от 0,5 до 47 об/сек.

Полученные данные в пределах точности констант совпадают с резуль-

атами расчета, произведенного на основании развитой В. Левичем теории диффузии в размешиваемой жидкости.

2. Найдено, что на окисленной поверхности серебра кислород восстанавливается количественно до перекиси водорода, на частично восстановленной поверхности серебра одновременно образуется и перекись водорода и вода.

Авторы выражают благодарность А. Н. Фрумкину за предложение темы, В. Г. Левичу за ценные советы при обсуждении результатов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория электродных процессов
Москва

Поступила
19.V 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 18, 335, 1944.
2. Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.
3. Van Name: Am. Journ. of Science. 43, 453, 1917.
4. J. Heyrovsky, Trans. Farad. Soc., 19, 785, 1924.

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ВЯЗКОСТЬЮ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Д. А. Поспехов

К. С. Евстропьев [1—3] путем обработки экспериментальных данных ряда авторов, относящихся к вязкости и электропроводности водных растворов солей, расплавленных солей и их бинарных смесей, отметил наличие некоторых зависимостей: 1) уравнение Джонстона: $\Lambda^n \eta = \text{const}$,

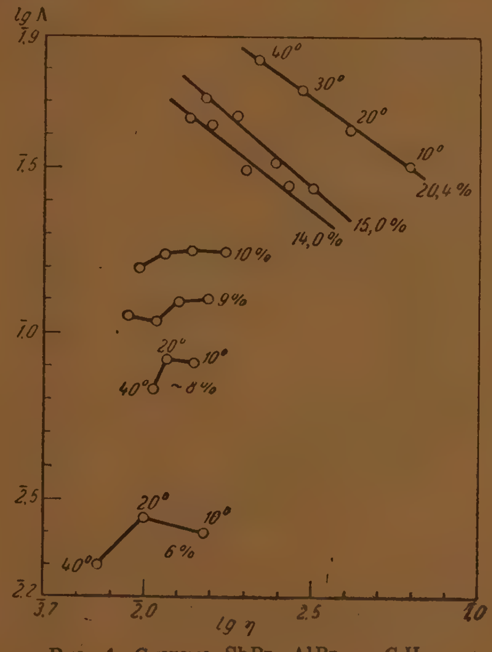


Рис. 1. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3 — C_6H_6$

где Λ — молекулярная электропроводность, η — вязкость [4], справедливо для водных растворов солей; 2) связь между $\lg \varkappa$ или $\lg \Lambda$, где $\varkappa$ — удельная электропроводность, и составом бинарной смеси, выраженным в молекулярных процентах, изображается в большинстве случаев прямой линией, если компоненты образуют простую эвтектику; если компоненты образуют химическое соединение, то эта связь изображается отрезками прямых, пересекающихся в точке, приблизительно совпадающей с составом соединения; если компоненты образуют твердые растворы, то зависимость изображается плавной кривой.

Настоящая работа относится, главным образом, к растворам в органических веществах, которые Евстропьев специально не рассматривал, отметив лишь, что данные о растворе $AgNO_3$ в пиридине подтверждают общую картину.

Евстропьев показал применимость уравнения Джонстона к водным растворам солей, найдя прямолинейную зависимость между $\lg \Lambda$ и $\lg \eta$ для ряда температур (растворы $NaCl$, $LiCl$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$ и др.).

Подвергнув обработке экспериментальные данные Е. Я. Горенбейна [5—7] по неводным растворам, мы нашли, что уравнение Джонстона при-

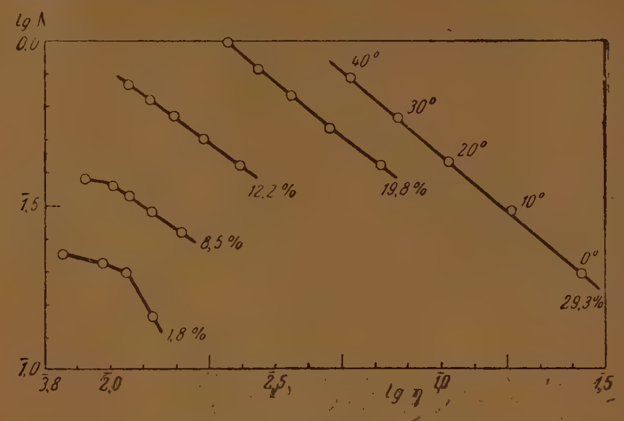


Рис. 2. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $C_6H_5CH_3$

менимо и в этом случае, однако при относительно высоких концентрациях. Как видно из рис. 1—4, относящихся соответственно к растворам $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бензоле, толуоле и нитробензоле и к раствору $CuBr \cdot Al_2Br_6$ в

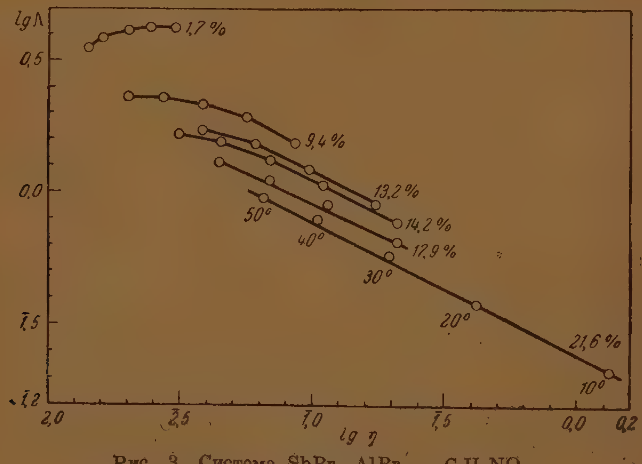


Рис. 3. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $C_6H_5NO_2$

толуоле, отклонение от прямолинейной зависимости наблюдается при различных концентрациях. Для растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ эти концентрации довольно велики, а для второй соли, повидимому, ниже 3,7% мол. На рисунках возле каждой кривой обозначена концентрация в молекулярных процентах и у точек проставлены соответствующие температуры.

Возможно предположить, что установление нижней границы концентраций, при которых соблюдается уравнение Джонстона для растворов, может послужить к познанию их структуры путем установления связи между этой границей и другими свойствами растворов. О существовании

такой нижней границы для водных растворов сказать пока ничего нельзя: расчеты Евстропьева относились только к одной концентрации каждой соли за исключением NaCl, для которого наблюдается параллельность прямых, изображающих зависимость lg ϰ от lg η в 0,1 *N* и 4 *N* растворах [1].

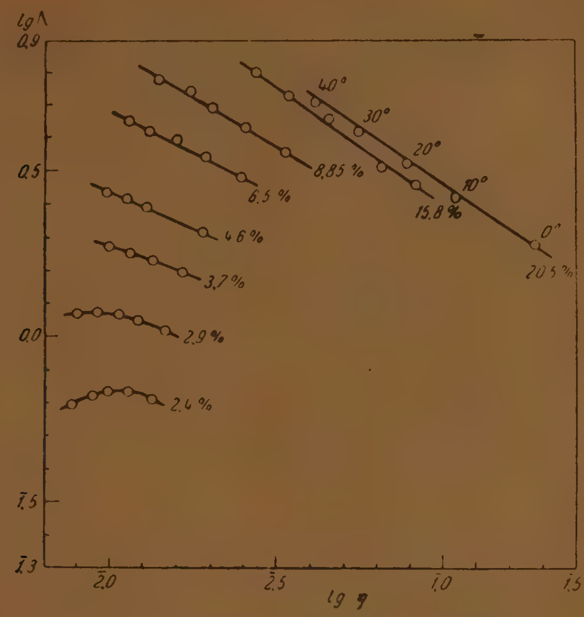


Рис. 4. Система $CuBr \cdot Al_2Br_6 - C_6H_5CH_3$

Растворы $AlBr_3$ в бромистом этиле (рис. 5) дают картину, аналогичную предыдущим (рис. 1—4). Необходимо отметить, что в данном случае электропроводность возникает в результате взаимодействия соли и растворителя, так как $AlBr_3$, в отличие от $SbBr_3 \cdot AlBr_3$, в расплавленном состоянии не проводит. По данным Воля и Вертипороха [8], основывающимся на исследовании переноса ионов, электролитом является сольват $Al[AlBr_4]_3$.

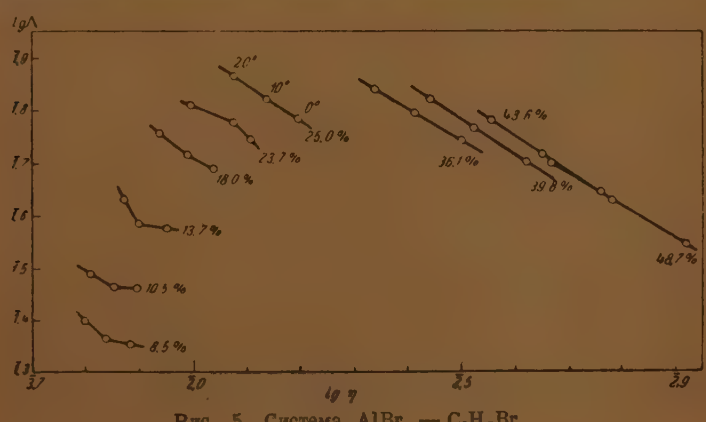


Рис. 5. Система $AlBr_3 - C_2H_5Br$

У растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бромистом этиле (рис. 6) отсутствует прямолинейная зависимость между $\lg \Lambda$ и $\lg \eta$ почти во всех концентрациях. Это обстоятельство может быть объяснено недостаточной устойчивостью растворов, например, по причине распада двойной соли под влиянием бромистого этила.

Отметим еще, что в нитробензоле, диэлектрическая постоянная которого довольно велика ($\varepsilon = 36{,}4$), наблюдается нормальная зависимость проводимости от концентрации. В других неводных растворителях, о которых идет речь, зависимость аномальна. Это можно видеть, если сопоставить последовательность расположения кривых в зависимости от концентрации в нитробензольных (рис. 3) и остальных растворах (рис. 1, 2, 4—6).

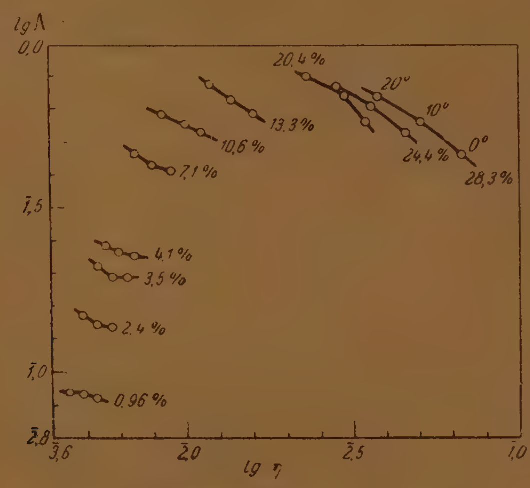


Рис. 6. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3 - C_2H_5Br$

Наличие экспоненциальной зависимости между $\lg \varkappa$ или $\lg \Lambda$, а также $\lg \eta$, с одной стороны, и составом бинарной смеси, с другой стороны, было показано Евстропьевым на бинарных расплавах неорганических солей. Если рассматривать раствор соли в жидком растворителе, например в воде или каком-либо органическом веществе, как бинарную систему, то обнаружится следующая картина: связь $\lg \eta$ — состав выражается двумя пересекающимися прямыми. Это можно видеть из диаграмм, которые были нами построены на основании соответствующего пересчета опытных данных Горенбейна [5, 6] (рис. 7—11) и А. И. Рабиновича [9] (рис. 12). Исключение составляют растворы $CuBr \cdot Al_2Br_6$ в толуоле, где зависимость $\lg \eta$ — состав совершенно прямолинейна (рис. 14). Данные для расчета последних растворов взяты нами у Горенбейна [7], который не указывает, достигалось ли у него насыщение. Поэтому нельзя сказать ничего определенного о возможности излома на кривой, изображающей зависимость $\lg \eta$ от состава при дальнейшем повышении концентрации. Цифры, стоящие у индексов η, а также у индексов Λ на диаграммах возле соответствующих кривых, означают температуру. На оси абсцисс во всех случаях указывается содержание соли в растворе (% мол.).

Рассмотрим диаграммы на рис. 7—12, 14. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что пересечение прямых, обращенное углом от оси состава (рис. 10, 12), у Евстропьева не наблюдалось. Подобное пересечение можно истолковать в рамках установленных понятий физико-химического анализа как указание на наличие химического соединения. Поло-

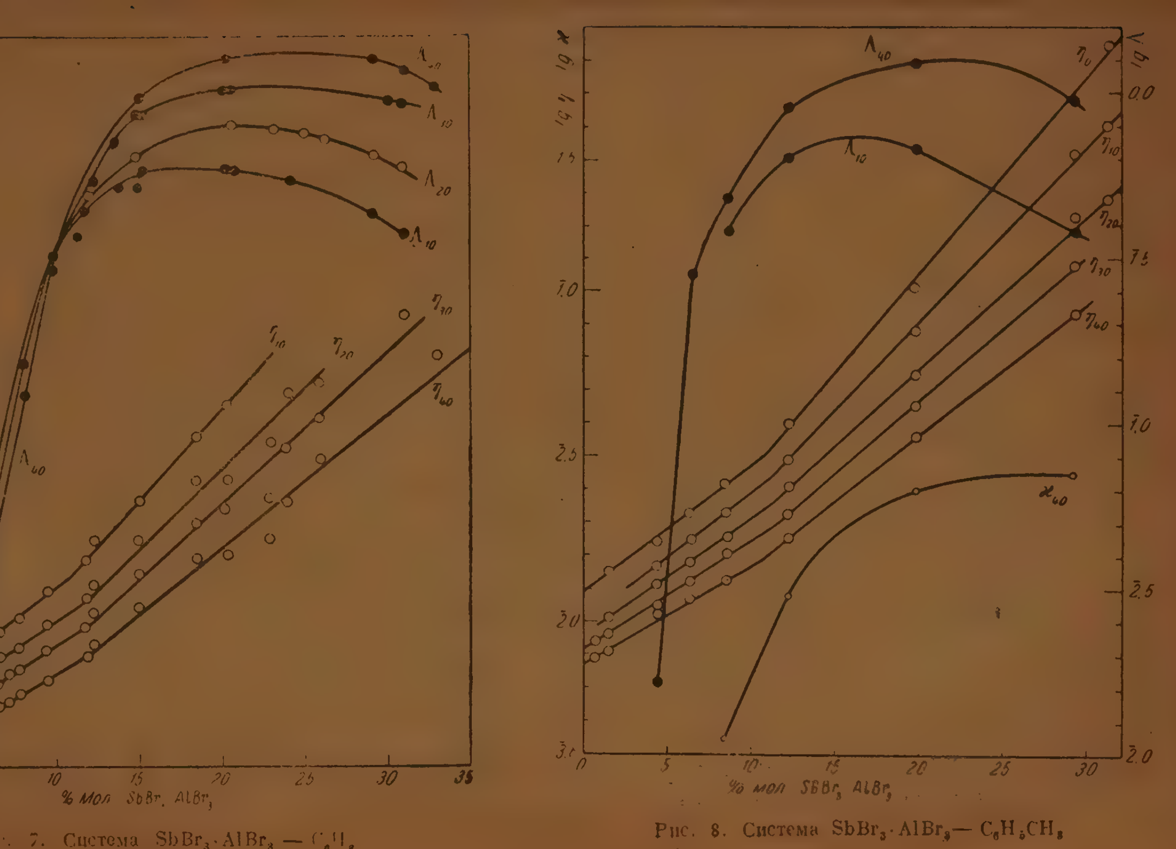


Рис. 7. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — C_6H_6

Рис. 8. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $C_6H_5CH_3$

жение точки пересечения, которую мы будем называть угловой точкой для растворов $AgNO_3$ в воде отвечает отношению 1 : 8 (рис. 12), но не со

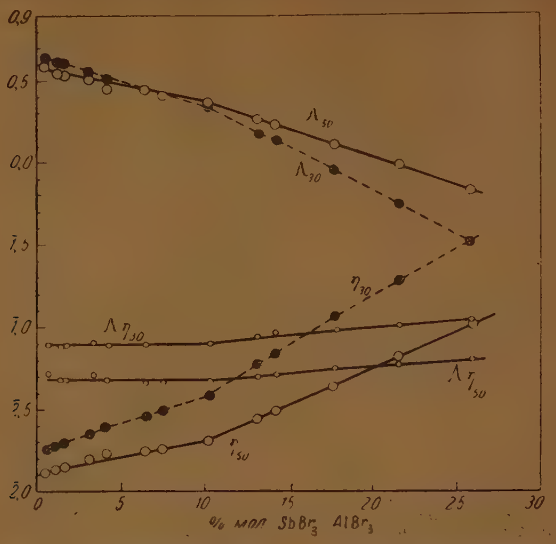


Рис. 9. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $C_6H_5NO_2$. На оси ординат единая шкала для $\lg \eta$, $\lg \Lambda$, $\lg \eta\Lambda$

ответствует какому-либо определенному стехиометрическому отношению у растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бромистом этиле (рис. 10).

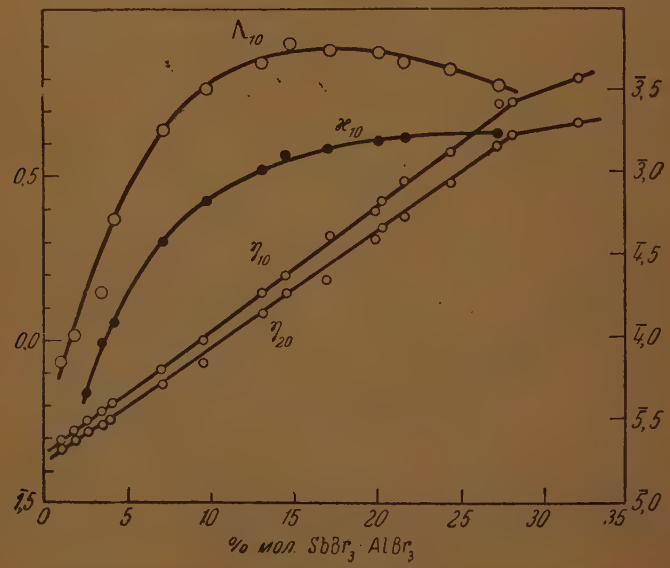


Рис. 10. Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — C_2H_5Br. Левая шкала $\lg \eta$, $\lg \Lambda$, правая шкала $\lg \varkappa$

Пересечение, обращенное углом к оси состава, соответствует отношению 1 : 8 для растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в толуоле (рис. 8) и 1 : 3 для $AlBr_3$ в бромистом этиле (рис. 11). Однако не представляется возможным без

оответствующего исследования истолковать это обстоятельство как указание на наличие определенных химических соединений путем перенесения на данные растворы заключений, сделанных Евстропьевым для бинарных расплавов солей.

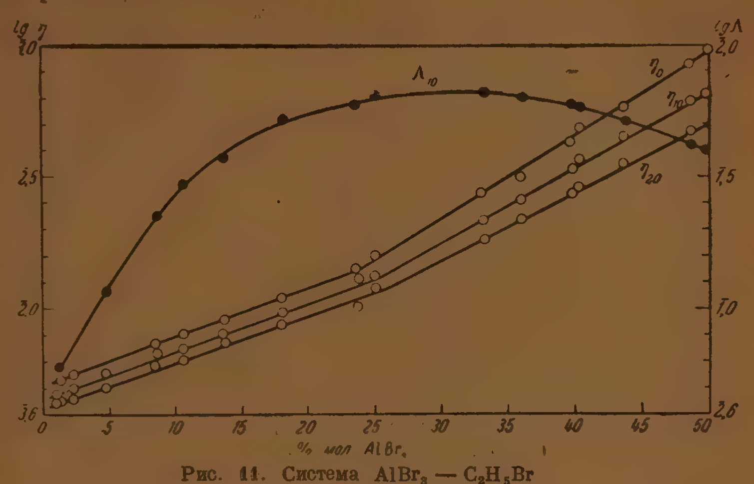


Рис. 11. Система $AlBr_3 — C_2H_5Br$

Необходимо отметить, что абсцисса угловой точки не зависит от температуры (рис. 7—10). В случае растворов $AlBr_3$ в бромистом этиле (рис. 11) замечается небольшое смещение, причиной которого, может быть, является то обстоятельство, что здесь несомненно наличие химического

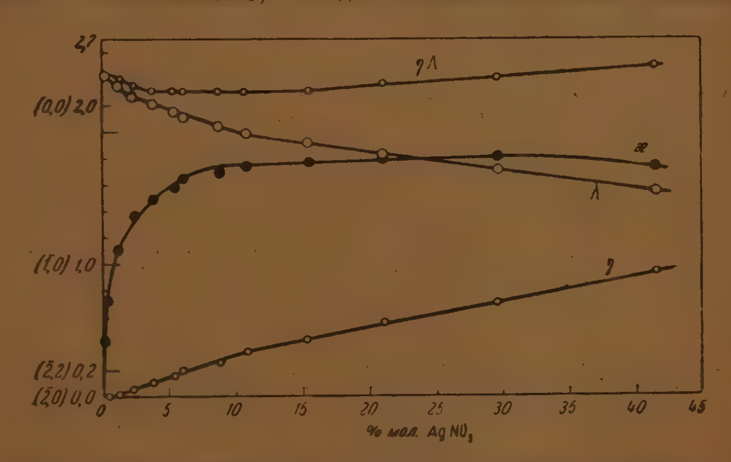


Рис. 12. Система $AgNO_3 — H_2O$ при 100°. На оси ординат единая шкала для lgη, lgΛ, lg ηΛ. Цифры, взятые в скобки,— значения lg ϰ

взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. У Евстропьева [3] подобное смещение имеется на диаграмме lg ϰ — состав для системы $CdCl_2 — TlCl$. Однако Евстропьев не толкует это смещение в приведенном нами смысле, так как, по его суждению, вообще наличие угловой точки в исследованных им расплавах указывает на образование химического соединения.

Если обратиться к рассмотрению в наших объектах связи между логарифмом проводимости и составом, то в общем наблюдается более сложная

картина, чем в случаях связи логарифма вязкости и состава. Совпадение абсцисс угловых точек на кривых $\lg \Lambda$ и $\lg \eta$ наблюдается у растворов $AgNO_3$ в воде (рис. 12) и у растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в нитробензоле (рис. 9), причем углы обращены в противоположные стороны в соответствии с тем, что падению вязкости отвечает возрастание электропроводности. Это замечание не справедливо для удельной электропроводности (рис. 12), значения которой и в других случаях дают неясную картину (рис. 8, 10, 14).

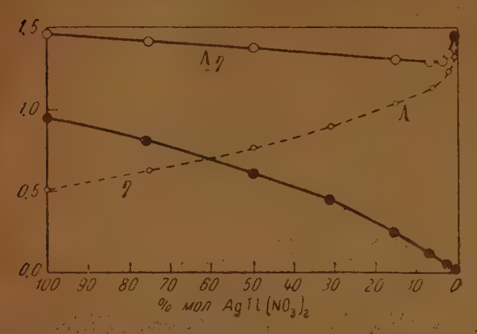


Рис. 13. Система $AgTl(NO_3)_2$— H_2O при 100°. На оси ординат единая шкала для $\lg\eta$, $\lg\Lambda$, $\lg\Lambda\eta$

Указанное совпадение абсцисс угловых точек, однако, необязательно для всех водных растворов. Это видно из рис. 13, относящегося к водным растворам $AgTl(NO_3)_2$, для которых можно видеть сложные отношения. Повидимому, эта двойная соль испытывает в какой-то мере распад на составляющие соли. Диаграмма построена на основании пересчета данных А. И. Рабиновича [9].

В растворителях с малыми диэлектрическими постоянными (бензол, толуол, бромистый этил) непосредственное сопоставление зависимостей $\lg \Lambda$ — состав и $\lg \eta$ — состав не выполнимо (рис. 7, 8, 10, 11, 14). Заслуживает быть отмеченным тот факт, что в некоторых случаях угловой точке на кривой $\lg \eta$ соответствует резкое падение проводимости (рис. 7, 8). Интересно, что для этих же случаев концентрация, отвечающая угловой точке на кривой $\lg \eta$, приблизительно совпадает с нижним пределом концентраций, при которых соблюдается уравнение Джонстона (рис. 1, 2). Сложна картина у растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бромистом этиле, где максимуму на кривой проводимости не отвечают какие-либо замечательные точки на кривой вязкости (рис. 10), и у растворов $CuBr \cdot Al_2Br_6$ в толуоле (рис. 14), где зависимость $\lg \eta$—состав совершенно прямолинейна, а ход зависимости $\lg \Lambda$ — состав имеет сложный характер.

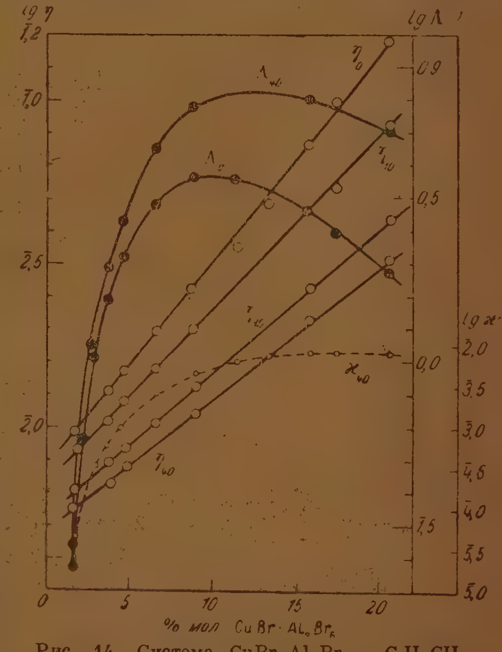


Рис. 14. Система $CuBr \cdot Al_2Br_6$ — $C_6H_5CH_3$

Отметим дополнительно, что мы избегали загромождения приведенных диаграмм всеми изотермами, характеризующими зависимость $\lg \Lambda$ — состав, так как в каждом рассмотренном нами неводном растворе они имеют весьма сходный характер.

Изложенное выше дает возможность заключить, что зависимость $\lg \eta$ —

состав часто не находит себе параллели с зависимостью $\lg \Lambda$ — состав. Это обстоятельство имеет существенное значение при рассмотрении вопроса о применимости простой поправки на вязкость для электропроводности. Как известно, эта поправка имеет следующий вид:

$$\Lambda' = \Lambda \cdot \frac{\eta}{\eta_\infty},$$

где η — вязкость раствора в пуазах, η_∞ — вязкость растворителя, Λ — измеренная молекулярная электропроводность. Поправка предполагает обратную пропорциональность между вязкостью и электропроводностью. Вопрос о наличии обратной пропорциональности можно решить, построив зависимость $\lg \Lambda\eta$ от состава. Это может быть осуществлено и графически сложением ординат $\lg \eta$ и $\lg \Lambda$ для каждого состава.

Совершенно очевидно, что при наличии обратной пропорциональности кривая $\lg \Lambda\eta$ должна быть параллельна оси состава. Эта параллельность в рассматриваемых нами системах имеет место лишь у растворов $AlBr_3 \cdot SbBr_3$ в нитробензоле в концентрациях от 0.6 (φ =17 200) до 8—10 мол. % (φ = 1200 мл) (рис. 9) и у растворов $AgNO_3$ в воде в концентрациях 3.8 (26.5% вес.) до 15.5% мол. (63.1 % вес.). В случае остальных растворов о параллельности не может быть и речи вследствие явного несоответствия хода кривых $\lg \Lambda$ — состав и $\lg \eta$ — состав (рис. 7, 8. 10, 11, 14). То же надо сказать и о кривых $\lg \varkappa$ — состав (рис. 8, 10, 14). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в случае отсутствия параллельности прямолинейного участка кривой $\lg\Lambda\eta$ оси состава этот участок имеет восходящий характер в сторону более высоких концентраций (рис. 9, 12, 13).

Параллельность значений $\lg\Lambda\eta$ оси состава в определенном интервале концентраций свидетельствует о том, что здесь 1) состав электролита остается неизменным, 2) структура раствора не испытывает изменений, 3) степень диссоциации электролита не зависит от разбавления.

По вопросу о применении простой поправки на вязкость для электропроводности имеется довольно обширная литература (см. у Гатчека [11]), из которой можно почерпнуть то общее указание, что эта поправка с определенностью применима в области концентраций, в которой вязкость раствора не отличается сильно от вязкости чистого растворителя. На разобранных нами растворах можно видеть, что строгая обратная пропорциональность между вязкостью и молекулярной электропроводностью наблюдается в отдельных случаях и в концентрированных растворах, сильно отличающихся по вязкости от чистого растворителя.

Е. Я. Горенбейн [5—7, 12] применяет простую поправку на вязкость для электропроводности ко всем растворам, разобранным в настоящей работе. Как можно было видеть из изложенного, применение такой поправки не обосновано почти во всех случаях — соотношения между вязкостью и электропроводностью в действительности оказались сложными и разнообразными. Поэтому обобщающие выводы, сделанные Горенбейном на основании сплошного и безоговорочного применения поправки, тем самым являются не отвечающими действительности (см. еще [10]).

Выводы

Рассмотрена связь между вязкостью, электропроводностью и составом для водных растворов $AgNO_3$ и $AgTl(NO_3)_2$, исследованных А. И. Рабиновичем, и растворов $AlBr_3 \cdot SbBr_3$ в бромистом этиле, бензоле, толуоле, нитробензоле; растворов $CuBrAl_2Br_6$ в толуоле и $AlBr_3$ в бромистом этиле, исследованных Е. Я. Горенбейном. Получены следующие результаты:

1) Зависимость вязкости и молекулярной электропроводности следует уравнению Джонстона $\Lambda^n \eta = \mathrm{const}$ выше определенной концентрации

у всех названных неводных растворов, кроме растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бромистом этиле.

2) Зависимость вязкость — состав в большинстве случаев не сопоставима с зависимостью молекулярная электропроводность — состав. Обратная пропорциональность между молекулярной электропроводностью и вязкостью наблюдается у растворов $AgNO_3$ в воде при 100° С в концентрациях от 3,8 до 15.5% мол. и у растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в нитробензоле в концентрациях от 0,6 до 8—10% мол.

3) Применение простой поправки на вязкость для электропроводности согласно выражению $\Lambda' = \Lambda \cdot \frac{\eta}{\eta_\infty}$, где Λ — измеренная молекулярная электропроводность, η — вязкость раствора, η_∞ — вязкость растворителя, недопустимо без специального исследования опытных данных.

4) Сплошное применение указанной поправки ко всем рассмотренным растворам, производившееся Горенбейном, не имеет оснований.

Киевский технологический
Институт легкой промышленности
Киев

Поступила
12.IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Евстропьев, Журн. физ. хим., 6, 454, 1935.
2. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ., I, 359, 1937.
3. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 616, 1940.
4. J. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 31, 1010, 1909.
5. Е. Я. Горенбейн, Зап. Инст. хімії АН УРСР. 7, 213, 1940.
6. Е. Я. Горенбейн, Зап. Інст. хімії АН УРСР, 7, 551, 1941.
7. Е. Я. Горенбейн, Г. А. Ридлер, Зап. Інст. хімії АН УРСР, 8, 39, 1941.
8. Wohl, Wertyporoch, Ber., 64, 1357, 1931.
9. A. I. Rabinowitsch, ZS. phys. Chem., 99, 338, 417, 1921.
10. Д. А. Поспехов, Журн. физ. химии, 21, 139, 1947.
11. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, стр. 113, 155, 159, 160—163, 165, 166, М.— Л., 1932.
12. Е. Я. Горенбейн, Журн. физ. хим., 20, 881, 1946.

ПРИМЕЧАНИЕ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

На рис. 8 числа у оси ординат должны быть подняты на 2 деления, т. е. деление, обозначенное на рисунке $\bar{2}$, 5, отвечает в действительности $\bar{2}$, 3 и т. д.

О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РАВНОВЕСИЕ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая

1. Известны многочисленные попытки расчета диаграмм состояния бинарных систем.

Подавляющее большинство таких работ посвящено, повидимому, наиболее простому случаю равновесия жидкого раствора с твердой фазой, когда в последней растворимость отсутствует. В некоторых работах при этом уравнения равновесия получаются путем простого подбора функции, близкой к кривым растворимости. В отдельных случаях используются в той или иной форме уравнения состояния, содержащие в себе эмпирические константы. Можно отметить попытки рассмотрения нескольких видов диаграмм состояния на базе учета ассоциации молекул в той или иной фазе.

Остановимся подробнее на работах Беккера и Пинеса, также посвященных теоретическому рассмотрению равновесия фаз.

В этих работах используются те же понятия, величины и приближение, которые оказались плодотворными при рассмотрении явлений упорядочения в сплавах. Схема получения уравнений равновесия заключается в составлении выражения для энергии энтропии и свободной энергии сосуществующих фаз и, затем, в отыскании условий равновесия обычным в термодинамике методом.

Беккер [1] рассмотрел в приближении Бете [2] случай распада твердого раствора, когда превращение протекает без изменения решетки, и получил уравнение кривой распада твердого раствора:

$$\frac{kT}{ZV}=\frac{1-2x}{\ln\frac{1-x}{x}}, \tag{1}$$

где Z — координационное число, x — концентрация и $V=V_{ab}-\frac{V_{aa}+V_{bb}}{2}$ — энергия смешения. Это уравнение удовлетворительно согласуется с экспериментальными кривыми тех систем, которые обладают свойствами, удовлетворяющими исходным условиям Беккера, в частности с кривой распада твердого раствора Au — Pt. Существенно здесь то, что появляется возможность, пользуясь уравнением Беккера, по экспериментальным данным оценивать роль молекулярного взаимодействия в поведении раствора.

Пинес [3] обобщил метод Беккера, введя в рассмотрение случаи фазовых превращений, протекающих с тепловым эффектом.

Выражение Пинеса для свободной энергии раствора имеет следующий вид:

$$F(x)=N\left\{Vx(1-x)+E_A(1-x)+E_B x+kT[x\ln x+\right.$$

$$\left.+(1-x)\ln(1-x)]-T\frac{S_A}{N}\right\}. \tag{2}$$

Здесь, как и в выражении для свободной энергии, предложенном Беккером, не учитывается зависимость энергии связи от концентрации, а также предполагается, что растворы смешиваются без изменения объема.

Из условия минимума свободной энергии для двухфазной бинарной системы Пинес получил уравнения равновесия:

$$kT = \frac{V''y(1-y) - V'(y-2xy+x^2) - kq[(1-y)T_A + yT_B]}{(1-y)\ln\frac{1-x}{1-y} + y\ln\frac{x}{y} - q} \qquad (3)$$

и

$$kT = \frac{V''(x-2xy+y^2) - V'x(1-x) - kq[(1-x)T_A + xT_B]}{(1-x)\ln\frac{1-x}{1-y} + x\ln\frac{x}{y} - q},$$

где x и y — концентрации компонента B в обеих фазах, $q = \frac{S'-S''}{kN}$, а V' и V'' — энергии смешения в первой и второй фазах соответственно.

Эта система уравнений определяет для каждой температуры концентрации сосуществующих фаз.

В результате анализа полученного им приближенного решения уравнений (3) Пинес приходит к следующим выводам:

1) При $V' = V'' < 0$ система уравнений (3) должна дать диаграмму твердого раствора («сигару»).

2) При $V' < V'' < 0$ должна получиться диаграмма с точкой равных концентраций (минимум).

3) При $V'' < V' < 0$ получается диаграмма с точкой равных концентраций (максимум).

4) При $V' < 0 < V''$ — диаграмма с эвтектической точкой.

5) При $V'' < 0 < V'$ — диаграмма с перитектической точкой.

Условия, данные Пинесом, не исчерпывают всех возможных случаев возникновения той или иной диаграммы состояния. Так, например, условием для «сигары» по Пинесу является неравенство $V' = V'' < 0$; в то же время Беккером рассмотрена система (Au — Pt) с положительной энергией смешения, которой соответствует при равновесии твердая — жидкая фаза — «сигара».

Кроме того, при анализе эвтектических и перитектических диаграмм состояния Пинес отождествляет тройные точки с критической точкой распада (расслоения) твердого раствора, что, конечно, неверно. Последнее не является необходимым выводом из теории Беккера — Пинеса и возникло, вероятно, как результат использования приближенного решения уравнений равновесия.

Нам представляется, что метод Беккера — Пинеса обнаруживает существенные преимущества по сравнению с другими методами теоретического построения диаграмм состояния, известными в настоящее время. Большим его достоинством следует считать прежде всего то, что он приводит к уравнениям, содержащим константы, имеющие простой физический смысл и непосредственно связанные с межмолекулярным взаимодействием. Поэтому представляется целесообразным дальнейшее развитие и уточнение результатов, полученных Пинесом, в той части, которая касается связи между молекулярным взаимодействием и видом диаграмм равновесия.

2. В настоящей работе использовано выражение для свободной энергии раствора в том же приближении, что и у Беккера и Пинеса, но с учетом неодинаковости скачка энтропий при плавлении компонентов, и получены уравнения равновесия в форме, позволяющей провести анализ ряда частных случаев, не прибегая к их приближенному решению.

Введем, как и в работе Беккера, величины V'_{aa}, V'_{bb}, V'_{ab} и V''_{aa}, V''_{bb}, V''_{ab}, где V с соответствующим индексом можно рассматривать как

работу разрыва связи между одноименными или разноименными атомами в I или II фазах, взятую с обратным знаком.

Полная энергия раствора в I и II фазах соответственно равна:

$$E' = N\{x(1-x)V' + (1-x)V'_a + xV'_b\}, \qquad (4)$$

$$E'' = N\{y(1-y)V'' + (1-y)V''_a + yV''_b\},$$

где N — число молекул в данной фазе, V' и V'' — энергии смешения в обеих фазах. $V_a V_b$ — энергия на одну молекулу сортов A и B.

При этом кинетическая энергия не учитывается, так как во все выражения, которые нас будут в дальнейшем интересовать, будет входить разность энергий.

Так как каждая из величин V отрицательна, то $V' < 0$ означает более прочную связь разноименных атомов по сравнению с одноименными, и наоборот.

В первом случае можно говорить о стремлении к объединению разноименных атомов, во втором — одноименных.

Энтропия каждой фазы определяется следующим образом:

$$S' = S'_0 + k \ln W' \quad \text{и} \quad S'' = S''_0 + k \ln W'', \qquad (5)$$

где S_0 — энтропия данной фазы без энтропии смешения, W — термодинамическая вероятность распределения N атомов между N_A и N_B местами:

$$W = \frac{N!}{N_A!\, N_B!}. \qquad (6)$$

S_0 определяется по формулам*:

$$S'_0 = (1-x)S'_A + xS'_B \quad \text{и} \quad S''_0 = (1-y)S''_A + yS''_B. \qquad (7)$$

Подстановка (6) и (7) в (5) дает:

$$S' = (1-x)S'_A + xS'_B - kN\,[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)],$$

$$S'' = (1-y)S''_A + yS''_B - kN\,[y \ln y + (1-y)\ln(1-y)]. \qquad (8)$$

Теперь можно составить выражение для свободной энергии обеих фаз:

$$F' = E' - TS' = N\{x(1-x)V' + (1-x)V'_a + xV'_b + kT\,[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] - \frac{T}{N}[(1-x)S'_A + xS'_B]\}$$

и

$$F'' = E'' - TS'' = N\{y(1-y)V'' + (1-y)V''_a + yV''_b + kT\,[y\ln y + (1-y)\ln(1-y)] - \frac{T}{N}[(1-y)S''_A + yS''_B]\}. \qquad (9)$$

F' и F'' — свободные энергии сплава, когда все его N молекул находятся в соответствующей фазе. Свободная энергия, отнесенная к одной молекуле, равна:

* См. Fowler and Guggnheim, Statistical Thermodynamics, § 815 формула (815, 10).

$$f_1(x) = x(1-x)V' + (1-x)V'_a + xV'_b + kT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] - \frac{T}{N}[(1-x)S'_A + xS'_B]$$

и

$$f_2(y) = y(1-y)V'' + (1-y)V''_a + yV''_b + kT[y\ln y + (1-y)\ln(1-y)] - \frac{T}{N}[(1-y)S''_A + yS''_B]. \quad (10)$$

Условием равновесия обеих фаз является минимум свободной энергии:

$$F\,d = 0 \text{ и } d^2F > 0. \quad (11)$$

Это условие, как известно, приводит к следующим уравнениям:

$$\frac{df_1(x)}{dx} = \frac{df_2(y)}{dy} \quad (12)$$

и

$$f_1(x) - x\frac{df_1(x)}{dx} = f_2(y) - y\frac{df_2(y)}{dy}. \quad (13)$$

После подстановки $f_1(x)$ и $f_2(y)$ из (10) в (12) получается

$$V'(1-2x) - V''(1-2y) - (V'_a - V''_a) + (V'_b - V''_b) + kT\ln\frac{x(1-y)}{(1-x)y} + \frac{T}{N}[(S'_A - S''_A) - (S'_B - S''_B)] = 0. \quad (14)$$

$V'_a - V''_a$ равно скрытой теплоте плавления компонента A, отнесенная к одному атому:

$$V'_a - V''_a = \frac{Q_{\text{пл}\,A}}{N} = \frac{T_A(S'_A - S''_A)}{N},$$

и аналогично

$$V'_b - V''_b = \frac{Q_{\text{пл}\,B}}{N} = \frac{T_B(S'_B - S''_B)}{N}, \quad (15)$$

где T_A и T_B — температуры плавления компонентов A и B.

Введем обозначения

$$q_A = \frac{S'_A - S''_A}{kN} = \frac{Q_{\text{пл}\,A}}{kNT_A} \text{ и } q_B = \frac{S'_B - S''_B}{kN} = \frac{Q_{\text{пл}\,B}}{kNT_B}. \quad (16)$$

Тогда вместо (14) получается:

$$V'(1-2x) - V''(1-2y) - kq_A(T_A - T) + kq_B(T_B - T) + kT\ln\frac{x(1-y)}{(1-x)y} = 0. \quad (17)$$

Второе уравнение равновесия получается, если подставить $f_1(x)$ и $f_2(y)$ из (10) в (13):

$$V'x^2 - V''y^2 + kq_A(T_A - T) + kT\ln\frac{1-x}{1-y} = 0. \quad (18)$$

Оба уравнения (14) и (18) могут быть приведены к симметричному виду:

$$kT = \frac{x^2V' - y^2V'' + kq_AT_A}{q_A - \ln\frac{1-x}{1-y}} = \frac{(1-x)^2V' - (1-y)^2V'' + kq_BT_B}{q_B - \ln\frac{x}{y}}. \qquad (19)$$

Система уравнений (19) дает зависимость температуры равновесия обеих фаз от их концентраций $T(x)$ и $T(y)$ в неявной форме.

Эти уравнения получены из условия минимума свободной энергии ($dF = 0$). При этом для каждой фазы, в случае отсутствия в ней расслоения, должны выполняться соответственно условия:

$$-2V' + \frac{kT}{x(1-x)} > 0 \quad \text{и} \quad -2V'' + \frac{kT}{y(1-y)} > 0. \qquad (20)$$

При $V' < 0$ и $V'' < 0$ неравенства (20) выполняются при любой температуре. Если же $V' > 0$ или $V'' > 0$, то эти неравенства при некоторой температуре и концентрации переходят в равенство; при дальнейшем понижении температуры $\frac{d^2f}{dx^2}$ или $\frac{d^2f}{dy^2}$ становится отрицательным в некотором интервале концентраций, т. е. на кривой $f_1(x)$ или $f_2(y)$ появляется максимум, что отвечает расслоению или распаду I или II фазы. Критическая температура определяется из равенств

$$-2V' + \frac{kT_k}{x_k(1-x_k)} = 0 \quad \text{или} \quad -2V'' + \frac{kT_k}{y_k(1-y_k)} = 0. \qquad (21)$$

В систему уравнений (19) входят шесть констант: T_A, T_B, q_A, q_B, V' и V''. Из них T_A и T_B всегда известны, q_A и q_B могут быть вычислены из теплоты плавления по формуле (16), константы V' и V'' могут быть определены по двум точкам диаграммы состояния.

3. Проанализируем теперь полученную систему уравнений, при этом рассмотрим только те случаи, когда это оказывается возможным сделать, не прибегая к приближенному решению уравнений.

а) Если $V' = V'' > 0$ и $q_A = q_B = 0$, т. е. если в чистых компонентах никаких превращений не происходит, то получается беккеровская кривая распада твердого раствора или расслоения (рис. 1). При этом ниже критической температуры сплав распадается, образуя механическую смесь двух твердых растворов.

При температурах выше критической имеет место полная растворимость компонентов.

Из (19) в этом случае получается (если принять во внимание, что $x = 1 - y$):

$$\frac{kT}{V} = \frac{1-2x}{\ln\frac{1-x}{x}}. \qquad (22)$$

При критической температуре имеет место равенство:

$$V = 2kT_k. \qquad (23)$$

При $T > T_k$ тепловое движение противодействует преимущественной группировке одноименных атомов. При $T < T_k$ тепловой энергии уже недостаточно для компенсации действия положительной энергии смешения, стремящейся разделить компоненты; поэтому сплав распадается на две фазы.

б) Если $V' = V'' = 0$ и $T_A = T_B$, то кристаллизация смеси происходит при постоянной температуре, не зависящей от концентрации. При этом

$x=y$ (рис. 2). Курнаков [4] указывает, что примером систем с такого рода диаграммой состояния служат системы, компоненты которых являются левыми и правыми оптическим изомерами.

в) Если $V'=V''$ и $T_A \neq T_B$ при $V'=V''<0$ либо при температуре выше критической, то, как будет показано при помощи геометрического метода исследования свободной энергии, получается «сигара» (рис. 3). В том, что в этом случае получается «сигара», легко убедиться, положив для удобства расчета $V'=V''=0$. В этом случае уравнения (19) могут быть решены в явной форме.

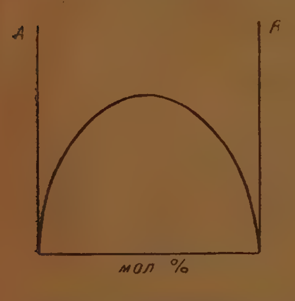


Рис. 1. Беккеровская кривая распада

Рис. 2. Линия равновесия системы, состоящей из изомеров

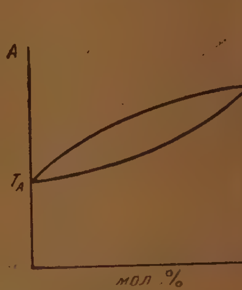


Рис. 3. Диаграмма состояния твердого раствора («сигара»)

Величина q может быть вычислена из диаграммы состояния по наклону кривых в точках $x=y=0$ и $x=y=1$

$$q_A=\frac{T_A \ln\left(\frac{dT}{dy}\Big/\frac{dT}{dx}\right)_{T=T_A}}{T_A-T_B} \quad \text{и} \quad q_B=\frac{T_B \ln\left(\frac{dT}{dy}\Big/\frac{dT}{dx}\right)_{T=T_B}}{T_B-T_A}. \tag{24}$$

Ширина «сигары» зависит от q_A и q_B: чем меньше q_A и q_B, тем уже «сигара».

г) Рассмотрим общие точки кривых $T(x)$ и $T(y)$.

1) При $x=0$ (чистый компонент A), $y=0$ и $T=T_A$.

2) При $x=1$ (чистый компонент B), $y=1$ и $T=T_B$.

3) Кроме указанных двух общих точек, которые имеются всегда, кривые $T(x)$ и $T(y)$ могут иметь еще одну общую точку $x_m=y_m$. Из (19) для этого случая находим:

$$x_m=y_m=\frac{q_A-\sqrt{q_A^2-(q_A-q_B)\left[q_A-\frac{kq_Aq_B(T_A-T_B)}{V'-V''}\right]}}{q_A-q_B} \tag{25}$$

и

$$T_m=T_A+\frac{V'-V''}{kq_A}x_m^2=T_B+\frac{V'-V''}{kq_B}(1-x_m)^2. \tag{26}$$

Выражение, найденное Пинесом:

$$\left\{1-\frac{kq(T_A-T_B)}{V'-V''}\right\} \quad \text{при} \quad -1\leqslant\frac{kq(T_A-T_B)}{V'-V''}\leqslant 1,$$

получается из (25) для частного случая $q=q$. Из (26) вытекает, что при $V'>V''$, $T_m>T_A$ и $T_m>T_B$ (если принять для определенности, что $T_A<T_B$

то остается неравенство $T_m > T_B$). Если V положительно, то диаграмма состояния с максимумом или минимумом может иметь место при температурах выше критической. Таким образом, если в I (жидкой) фазе разноименные атомы связаны между собой (по сравнению с одноименными атомами) слабее, чем во II (твердой) фазе, то получается диаграмма состояния с точкой равных концентраций с максимумом (рис. 4).

При $V' < V''$, $T_m < T_A$, т. е. если разность энергии связи разноименных и одноименных атомов в I (жидкой) фазе меньше, чем во II (твердой), то получается диаграмма с минимумом (рис. 5).

Это можно грубо истолковать следующим образом.

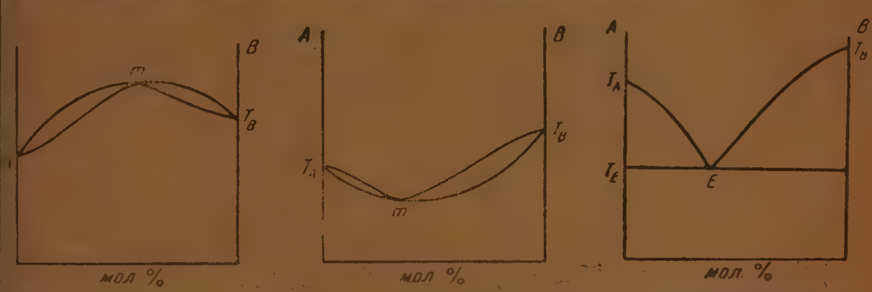


Рис. 4. Диаграмма состояния с максимумом

Рис. 5. Диаграмма состояния с минимумом

Рис. 6. Диаграмма состояния в случае нерастворимости компонентов в твердой фазе.

Для системы энергетически выгодным является состояние с меньшей энергией смешения, так как свободная энергия при этом меньше [см. (10)]. Поэтому при $V' > V''$ переход из I фазы во II происходит «раньше», т. е. при более высокой температуре, чем температура плавления компонентов. Если же $V' < V''$, то переход из I фазы во II происходит при температуре, более низкой, чем температура плавления компонентов.

д) Остановимся подробно на диаграмме состояния сплавов, компоненты которых в твердом состоянии не растворяются друг в друге. Этот тип диаграммы выбран для детального рассмотрения потому, что уравнения (19) принимают для этого случая очень простой и удобный для сравнения с экспериментом вид.

Если положить $y=0$—II (твердая) фаза содержит чистый компонент A, то из (19) получается уравнение левой ветви ликвидуса (рис. 6), если же $y=1$—II (твердая) фаза содержит чистый компонент B, то получается уравнение правой ветви ликвидуса:

$$\text{при } y=0, \quad V'x^2 + kq_A(T_A - T) + kT\ln(1-x) = 0, \tag{27}$$

$$\text{при } y=1, \quad V'(1-x)^2 + kq_B(T_B - T) + kT\ln x = 0. \tag{28}$$

Обе ветви пересекаются в эвтектической точке, координаты которой $x_э$ и $T_э$.

Если известны экспериментальные значения $x_э$ и $T_э$, то можно определить величину энергии смешения V', а затем построить теоретические кривые и сравнить их с экспериментальными. Из (27) и (28) находим:

$$\frac{V'}{k} = \frac{T_э \ln \frac{1-x_э}{x_э}\, q_A(T_A - T_э) - q_B(T_B - T_э)_э}{1 - 2x_э}. \tag{29}$$

При $V'=0$ уравнения (27) и (28) принимают обычный для совершенных (perfect) растворов вид:

$$\ln(1-x) = \frac{Q_A}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right),$$
$$\ln x = \frac{Q_B}{R}\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T}\right), \quad (30)$$

где R — газовая постоянная.

Если при помощи (27) построить теоретические кривые для трех значений V': $V'>0$, $V'=0$ и $V'<0$, то оказывается, что кривая при $V'>0$ располагается выше кривой, которая получается при $V'=0$, а кривая при $V'<0$ — ниже (рис. 7).

Как и следовало ожидать согласно уравнению вант-Гоффа, в точке $x=0$ все три кривые имеют общую касательную, наклон которой определяется величиной q по формулам:

$$q_A = -\frac{T_A}{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}} \quad \text{и} \quad q_B = \frac{T_B}{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=1}}. \quad (31)$$

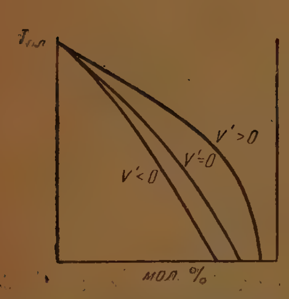


Рис. 7. Кривые растворимости для различных значений энергии смешения

Легко заметить, что (31) есть не что иное, как уравнение вант-Гоффа. В самом деле, если вместо q подставить его выражение через теплоту плавления [см. (16)], то получится:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{RT_A^2}{Q_A},$$

т. е. уравнение вант-Гоффа.

Из анализа кривых растворимости, которые получаются при различных по знаку значениях V', вытекает, что при $V'=0$ закон Рауля выполняется для бо́льшего интервала концентраций, чем при $V'>0$ или $V'<0$, т. е. при $V'=0$, как и можно было ожидать, раствор наиболее близок к идеальному.

Взаимное расположение кривых при различных по знаку значениях V' можно объяснить следующим образом. Положительная энергия смешения означает, что односортные атомы взаимодействуют сильнее разносортных; следовательно, положительная энергия смешения способствует разделению компонентов, и оно начинается при более высокой температуре, чем при равномерном смешении компонентов. $V'<0$ означает, что разнородные атомы взаимодействуют сильнее однородных, что затрудняет разделение компонентов, поэтому оно начинается при более низкой температуре.

При $V'>0$ жидкий сплав должен при температуре ниже критической расслоиться. Если при этом $T_к < T_э$, то беккеровская кривая расслоения жидкости скрыта областью существования твердой фазы и не осуществляется. Если же $T_к > T_э$, то кривая расслоения накладывается на кривую кристаллизации. Примером систем с такой диаграммой состояния могут служить сплавы Cu — Pb, Cu — Cu_2S и др.

Таким образом, мы рассмотрели те простейшие типы диаграмм состояния, когда оказывается возможным провести анализ уравнений (19), не прибегая к каким-либо приближенным решениям их*. Разобрать аналитически случаи ограниченной растворимости компонентов в твердой фазе с эвтектикой и перитектикой не удается.

* Здесь имеется в виду не приближение, в котором получены уравнения, а приближение, в котором эти уравнения могут быть решены.

4. Приведенные выше выводы из общих уравнений (19) легче всего сопоставить с экспериментальными данными, если рассматривать такие системы, у которых компоненты не растворимы в твердой фазе. Для таких систем неоднократно обсуждались различного рода уравнения, предложенные на основе чисто эмпирического подбора [5], при учете явлений молекулярной ассоциации [6], либо применяя уравнение состояния ван-дер-Ваальса [7] и др. Эмпирическое уравнение для таких же систем рассматривал и Гильдебранд [8]. Из (19) вытекает для систем с компонентами, не растворимыми в твердой фазе, уравнение, формально совпадающее с тем, которое Гильдебранд сопоставляет с опытом* , обнаружив при этом удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных кривых. Принципиальное отличие уравнений Гильдебранда и частного случая уравнений (19) — (27) и (28) состоит в том, что Гильдебранд получил свое уравнение эмпирически, путем разложения в ряд логарифма коэффициента активности по степеням концентрации и ограничился лишь квадратичным членом разложения. Физический смысл коэффициента этого члена остается невыясненным, тогда как в уравнениях (27), (28) и в общем случае в уравнениях (19) константы связаны наглядно с межмолекулярным взаимодействием в системе. Правда, для регулярных растворов Гильдебранд выражает дополнительную теплоту испарения через константы, характеризующие межмолекулярное взаимодействие, но в предположении, что $V_{12} = (V_1 V_2)^{1/2}$ **.

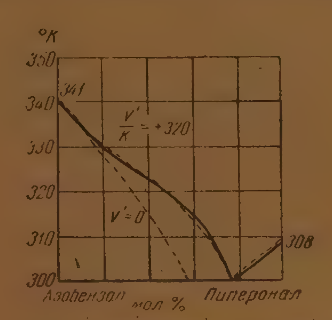


Рис. 8. Диаграмма состояния системы азобензол — пиперонал. Сплошная линия — экспериментальная; пунктирная линия — теоретическая без учета и с учетом V'

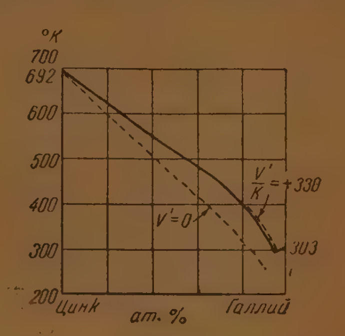


Рис. 9. Диаграмма состояния системы цинк—галлий. Сплошная линия — экспериментальная; пунктирная линия — теоретическая

Следует подчеркнуть то обстоятельство, что уравнения (27), (28) хорошо описывают отклонение от закона Рауля для большого числа органических веществ и что, изучая эти отклонения, можно определить константу V', характеризующую межмолекулярное взаимодействие компонентов в растворе.

Зная q_A и q_B и определив энергию смешения V' по эвтектической точке по формуле (29), можно вычислить обе ветви ликвидуса и сравнить с экспериментальными.

Такое сопоставление в данном случае необходимо не столько для оценки пригодности уравнений (27) и (28), сколько для иллюстрации влияния величины и знака энергии смешения V' жидкого раствора на величину и знак отклонения от закона Рауля. Проверка пригодности

* Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, 1938, стр. 33, уравнение (15) и стр. 136—137, табл. 7.

** Там же, стр. 53.

уравнения типа (27) и (28) была, например, проведена ван-Лааром, нашедшим хорошее совпадение теоретически вычисленных и экспериментально найденных кривых равновесия. На рис. 8—11 сопоставлены экспериментальные кривые с теоретически вычисленными из (27) и (28) без учета энергии смешения ($V' = 0$) и с учетом V'. Из рисунков видно, что ход кривых растворимости вблизи $x = 0$ и $x = 1$ близок к прямолинейному. Положительная энергия смешения вызывает отклонение кривой растворимости от кривой, соответствующей $V' = 0$, в сторону более высоких температур, отрицательным отвечают противоположные отклонения. Среди эвтектических диаграмм можно встретить все три типа линий ликвидуса ($V = 0, V' > 0$, $V' < 0$), но для большинства эвтектик, повидимому, характерно все же положительное V'.

Сопоставление теории с экспериментом не может претендовать на большую точность не только вследствие приближенности теории, но и вследствие неточности самого эксперимента, в частности, благодаря влиянию скорости охлаждения на температуру начала кристаллизации [9].

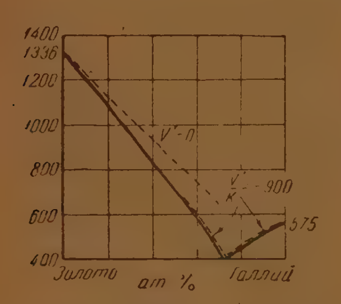


Рис. 10. Диаграмма состояния системы золото — таллий. Сплошная линия — экспериментальная; пунктирная линия — теоретическая

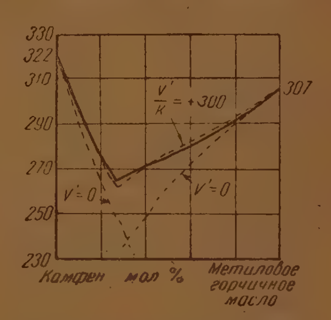


Рис. 11. Диаграмма состояния системы камфен — метиловое горчичное масло. Сплошная линия — экспериментальная; пунктирная линия — теоретическая

И все же представляется, что экспериментальные данные о линиях равновесия в системах, использованных нами для сравнения, являются вполне надежными. Поэтому весьма неплохое численное совпадение теоретических и опытных диаграмм состояния для четырех приведенных систем говорит достаточно веско в пользу примененного в настоящей работе метода построения термодинамических потенциалов двойных растворов и позволяет считать целесообразным использование его при решении ряда задач физики растворов. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом, проверенное на ряде систем, не может быть случайным. Целесообразно поэтому выяснить, в каких именно случаях теория дает хорошие результаты и какие именно системы отклоняются и в какую именно сторону от приведенных закономерностей.

Необходимо отметить, что выражение для термодинамического потенциала, примененное здесь для вычисления диаграмм равновесия, повидимому, достаточно хорошо может описывать поведение жидкого раствора при не очень больших значениях энергии смешения. При $\frac{V}{kT}$, меньших или близких к 2, для эвтектик получаются неплохие результаты.

Достаточно близко к тому, что дает теория, ведут себя кривые расслоения жидкостей в области температур, не сильно отличающихся от критической. При значительном понижении температуры ход экспериментальных кривых расслоения свидетельствует о недостаточности обсужденного здесь приближения.

Выводы

В работе рассмотрена зависимость основных типов диаграмм состояния межмолекулярных связей.

Получены уравнения равновесия бинарных двухфазных систем. Проден анализ этих уравнений, в результате которого можно сделать вывод, что тип диаграммы состояния бинарной системы определяется сравтельной величиной энергии связи одноименных и разноименных молекул обеих сосуществующих фазах. Рассмотрены простейшие типы диаграмм стояния.

Научно-исследовательский институт черной металлургии
Москва

Поступила
5. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

R. Becker, Proc. Phys. Soc., 52, 71, 1940.
Bethe, Proc. Roy. Soc., 100, 552, 1935
Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, вып. 11—12, 1943.
Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ. 1936, стр. 121.
а) Иван Шредер, Горный журнал, 4, 272, 1890.
б) Мальцев, Московский институт Цветметзолота, Сборник трудов, вып. 8. 1940, стр. 67.
Paul S. Epstein, Textbook of the thermodynamics. 1945, ch. X.
а) Ван-Лаар, Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применение к проблеме химического и физического равновесия. 1938. Л
б) V. Fischer, ZS. f. techn. Phys., 6, Nr 4 1926.
Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, 1938, М.
В. Пешков, Журн. физ. химии, 20, 836 1946.

АВИСИМОСТЬ ТИПА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Д. С. Каменецкая

Беккер [1] вычислил свободную энергию твердого раствора и рассмотрел частный случай равновесия фаз — распад твердого раствора, когда вободная энергия чистых компонентов одинакова и в рассматриваемом нтервале температур у компонентов нет фазовых превращений.

Метод Беккера был обобщен Пинесом [2], который рассмотрел случай, огда в чистых компонентах происходят фазовые превращения. Пинес редположил, что изменение энтропии при плавлении чистых компонентов динаково. Однако сделать правильный анализ полученных им уравнений му не удалось.

В настоящей работе при составлении выражения для свободной энергии раствора использован метод Беккера — Пинеса, оперирующий простыми физическими понятиями. При этом учтена неодинаковость скачка энтропии при фазовом превращении чистых компонентов.

Для анализа различных типов диаграмм состояния целесообразно применить разработанный Розебумом [3] геометрический метод Гиббса [4].

Для рассмотрения различных случаев равновесия фаз геометрическим методом необходимо знать зависимость свободной энергии от температуры и концентрации.

Выражение свободной энергии (1) и (2) и дает такую зависимость.

Таким образом, задача состоит в исследовании поверхности свободной энергии и рассмотрении различных случаев равновесия фаз методом Розебума.

Сначала исследуем поверхности свободной энергии. Свободная энергия каждой из двух фаз бинарной системы, отнесенная к одной молекуле, может быть представлена в виде *:

$$f_1(x\ T) = x(1-x)V' + (1-x)V'_a + xV'_b + kT[x\ln + (1-x)\ \ln(1-x)] - \frac{T}{N}[(1-x)S'_A + xS'_B] \qquad (1)$$

и

$$f_2(y,\ T) = y(1-y)V'' + (1-y)V''_a + yV''_b + kT[y\ln y + (1-y)\ln(1-y)] - \frac{T}{N}[(1-y)S''_A + yS''_B], \qquad (2)$$

где x и y — концентрации компонента B в обеих фазах; $f_1(x, T)$ и $f_2(y, T)$ — свободные энергии I и II фаз, V'_a и V'_b — потенциальные энергии атомов сортов A и B в I фазе; S'_A и S'_B — энтропии компонентов A и B в I фазе, $V' = V'_{ab} - \frac{V'_{aa} + V'_{bb}}{2}$ — энергия смешения в I фазе. Соответствующие величины II фазы отмечены двумя штрихами. $f_1(x, T)$ и $f_2(y, T)$ представляют собой жолобообразные поверхности в трехмерной системе координат (x, T, f). Эти поверхности расположены между двумя плоскостями $x=0$ и $x=1$ и касаются этих плоскостей вдоль кривых, уравнения которых мы получим, положив в (1) и (2) x и y равными нулю или единице.

* См. статью Данилова и Каменецкой [5].

При $x = y = 0$ (чистый компонент А),

$$f_1(T) = V'_a - \frac{TS'_A}{N} = f'_A \text{ и } f_2(T) = V''_a - \frac{TS''_A}{N} = f''_A; \quad (3)$$

при $x = y = 1$ (чистый компонент B).

$$f_1(T) = V'_b - \frac{TS'_B}{N} = f'_B \text{ и } f_2(T) = V''_b - \frac{TS''_B}{N} = f''_B. \quad (4)$$

Следовательно, свободная энергия в нашем приближении убывает линейно с повышением температуры. Так как $S' > S''$, то прямая $f(T)$ быстрее спадает, чем $f''(T)$. При температуре плавления данного компонента обе прямые пересекаются.

Особенности поверхностей $f_1(x, T)$ и $f_2(y, T)$ могут быть исследованы при помощи первых и вторых производных по x и y и радиуса кривизны.

Рассмотрим сечение поверхности $f_1(x, T)$ плоскостью постоянной температуры. В сечении получится кривая, ход которой можно охарактеризовать при помощи производных по x:

$$\left[\frac{df_1(x, T)}{dx}\right]_{T=\text{const}} = (1-2x)V' - (V'_a - V'_b) + kT \ln\frac{x}{1-x} + \frac{T}{N}(S'_A - S'_B) \quad (5)$$

и

$$\left[\frac{d^2f_1(x, T)}{dx^2}\right]_{T=\text{const}} = -2V' + \frac{kT}{x(1-x)}. \quad (6)$$

При $x \to 0$, $\frac{df_2}{dx} \to -\infty$, т. е. кривая $f_1(x)$ касается оси $x = 0$ и направлена вниз; при $x \to 1$ $\frac{df_1}{dx} \to +\infty$, т. е. кривая $f_1(x)$ касается оси $x = 1$ и направлена вверх. Следовательно, кривая $f_1(x)$ должна иметь, по крайней мере, один минимум. Чтобы определить концентрацию x, при которой $f_1(x)$ имеет экстремум, необходимо решить уравнение (см. 5):

$$(1-2x)V' - (V'_a - V'_b) + kT \ln\frac{x}{1-x} + \frac{T}{N}(S'_A - S'_B) = 0. \quad (7)$$

Решим это уравнение геометрическим способом. Для этого запишем его в виде:

$$(1-2x)\frac{V'}{kT} - \frac{1}{kT}\left[\left(V'_a - \frac{T}{N}S'_A\right) - \left(V'_b - \frac{T}{N}S'_B\right)\right] = \ln\frac{1-x}{x} \quad (8)$$

и введем обозначение

$$\frac{f'_B - f'_A}{kT} = C'_T. \quad (9)$$

Тогда вместо (8) получится:

$$(1-2x)\frac{V'}{kT} + C'_T = \ln\frac{1-x}{x}. \quad (10)$$

Левая часть уравнения (10) представляет собой прямую, наклон которой равен $-\frac{2V}{kT}$ и, следовательно, зависит от знака и величины энергии смешения V' и от температуры. Прямая проходит через точку $(x = \frac{1}{2}$, $z = C'_T)$ (рис. 1).

Правая часть уравнения (10) представляет собой кривую, изображенную на рис. 1 (K).

Обозначим ординаты точек прямой через z_g, самую прямую обозначим буквой G, ординаты точек кривой через z_k, а кривую обозначим буквой K.

Абсциссы точек пересечения прямой

$$Z_g = (1-2x)\frac{V'}{kT} + C'_T \tag{11}$$

с кривой

$$Z_k = \ln\frac{1-x}{x} \tag{12}$$

равны тем концентрациям, при которых кривая $f_1(x)$ имеет экстремум.

Прямая G может иметь либо одну, либо три точки пересечения с K. Это значит, что кривая $f_1(x)$ может иметь либо один, либо три экстремума.

Рассмотрим различные возможные положения прямой G.

а) $V' < 0$.

Если энергия смешения отрицательна, то наклон прямой G положителен, и прямая пересекает кривую K в одной точке. Следовательно, кривая $f_1(x)$ имеет одну экстремальную точку. Вторая производная (6) при этом положительна. Действительно, $-\frac{2V}{kT}$ есть наклон прямой, а $-\frac{1}{x(1-x)}$ — наклон касательной к кривой. Вторая производная $\frac{d^2f_1}{dx^2}$ равна разности наклонов прямой G и касательной к кривой. При $V' < 0$ эта разность положительна:

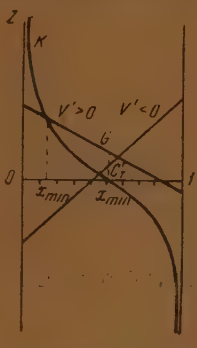


Рис. 1. Решение уравнения (10) в случае $V'<0$ и $0<V'<2kT$

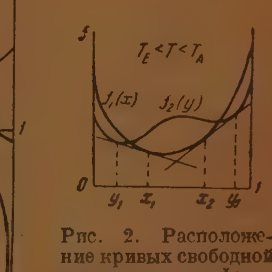


Рис. 2. Расположение кривых свободной энергии двух фаз в случае ограниченной растворимости во II фазе с образованием эвтектики

$$\frac{d^2f_1}{dx^2} = -2V' + \frac{kT}{x(1-x)} > 0.$$

Итак, при $V' < 0$ кривая $f_1(x)$ имеет один минимум (рис. 2), положение которого определяется точкой пересечения G с K и меняется с повышением температуры. В самом деле, наклон прямой $-\frac{2V'}{kT}$ с повышением температуры уменьшается; следовательно, прямая поворачивается по часовой стрелке. Величина C'_T с повышением температуры уменьшается; следовательно, прямая опускается. В результате одновременного опускания и поворота прямой G накладываются два противоположных смещения точки пересечения G с K и результирующее смещение $x_{\min}$ (абсциссы точек пересечения) оказывается небольшим. Положение $x_{\min}$ ближе к компоненту, свободная энергия которого меньше, так как при $C'_T > 0$, $x < \frac{1}{2}$; при $C'_T < 0$, $x > \frac{1}{2}$; а при $C'_T = 0$, $x = \frac{1}{2}$.

б) $V' > 0$.

При положительной энергии смешения наклон прямой G отрицателен. При этом могут быть три случая:

1) При небольших значениях V' прямая пересекает кривую в одной точке, в которой

$$\frac{d^2 f_1}{dx^2} = -2V' + \frac{kT}{x(1-x)} > 0.$$

Следовательно, при положительных небольших значениях энергии смешения V' кривая $f_1(x)$ имеет один минимум, положение которого определяется точкой пересечения G с K (рис. 1).

При понижении температуры прямая поворачивается по часовой стрелке и поднимается.

Величина

$$C'_T = \frac{V'_b - V'_a}{kT} - \frac{1}{kN}(S'_B - S'_A) \qquad (13)$$

при высоких температурах отрицательна (если $S'_B > S'_A$), при некоторой температуре становится равной нулю и при низких температурах положительна. Следовательно, при понижении температуры положение минимума смещается от $x > \frac{1}{2}$ до $x < \frac{1}{2}$.

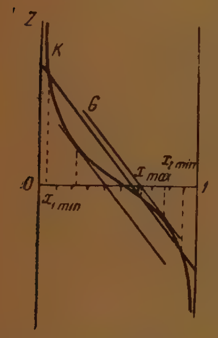


Рис. 3. Решение уравнения (10) в случае $V' > 2kT$

2) При некоторой критической температуре T_k прямая G касается кривой K. Эта температура соответствует началу расслоения. При этом концентрация критической точки должна быть равна $^1/_2$, так как в нашем приближении беккеровская кривая расслоения получается симметричной (асимметрию можно было бы учесть, введя зависимость энергий связи от концентрации). Следовательно, $C'_{T_k} = 0$, т. е. при критической температуре свободная энергия чистых компонентов одинакова.

3) При $T < T_k$ прямая G пересекает кривую K в трех точках (рис. 3), причем $C'_T > 0$. В двух крайних точках выполняется условие

$$-\frac{2V'}{kT} + \frac{1}{x(1-x)} > 0, \qquad (14)$$

а в средней точке

$$-\frac{2V'}{kT} + \frac{1}{x(1-x)} < 0. \qquad (15)$$

Следовательно, на кривой $f_1(x)$ имеются два минимума и между ними один максимум (рис. 2). При температурах ниже критической система расслаивается. Если к кривой K провести две касательные, параллельные прямой G (рис. 3), то в интерввале концентраций между точками касания выполняется условие (15), т. е. в этом интервале кривая $f_1(x)$ обращена выпуклостью вверх; абсциссы точек касания соответствуют точкам перегиба на кривой $f_1(x)$; вне этого интервала выполняется условие (14), т. е. кривая $f_1(x)$ обращена выпуклостью вниз [рис. 2, кривая $f_2(y)$].

Итак, кривая $f_1(x)$ может быть двух видов в зависимости от V': 1) при $V' < 0$ или, если для всех значений выполяется условие $0 < V' < \frac{kT}{2x(1-x)}$, кривая $f_1(x)$ имеет один минимум. Так как наименьшее значение правой части неравенства равно $2kT$, то его можно записать в виде $V' < 2kT$.

2) Если в некотором интервале концентраций, включающем концентрацию, равную $^1/_2$, выполняется неравенство $V' > \frac{kT}{2x(1-x)}$, т. е. если $V' > 2kT$, то $f_1(x)$ имеет два минимума. При критической температуре $V' = 2kT_k$.

Для более полной характеристики кривой $f_1(x)$ можно еще определить радиус ее кривизны:

$$\rho = \frac{\left\{\sqrt{1+\left[(1-2x)V'+kTC'_T-kT\ln\frac{1-x}{x}\right]^2}\right\}^3}{-2V'+\frac{kT}{x(1-x)}} \qquad (16)$$

Если $V'>0$, то при $T=T_k$ $\rho\to\infty$, при $T>T_k$ $\rho>0$ и при $T<T_k$ ρ в некотором интервале x меньше нуля. При $V'<0$ всегда $\rho>0$ (т. е. кривая обращена выпуклостью вниз).

При прочих равных условиях, чем больше энергия смешения, тем радиус кривизны больше вблизи минимума. Чтобы выяснить зависимость ρ от температуры, положим $x=1/2$, при этом

$$\rho = \frac{\left(\sqrt{1+[kTC'_T]^2}\right)^3}{-2V'+4kT} \qquad (17)$$

С повышением температуры ρ уменьшается [kTC'_T тоже уменьшается с T, см. (9) и (13)].

Таким образом, при помощи первой и второй производных от $f_1(x)$ по x и радиуса кривизны можно исследовать форму кривой свободной энергии, составленной в работе Данилова и Каменецкой [5], для любой фазы.

Зная форму кривых свободной энергии сосуществующих фаз, можно теперь, пользуясь методом Розебума, рассмотреть различные типы диаграмм состояния.

1. $V'=V''=0$, т. е. взаимодействие разноименных и одноименных атомов в обеих фазах одинаково. При этом прямые G' и G'' (индексы относятся к фазам) параллельны оси x и каждая пересекает K в одной точке. Уравнение (10) в этом случае имеет вид:

а) для I фазы: $C'_T=\ln\frac{1-x}{x}$;

б) для II фазы: $C''_T=\ln\frac{1-y}{y}$.

Кривые $f_1(x)$ и $f_2(x)$ имеют по одному минимуму. Расстояние между минимумами (по горизонтали) зависит от разности

$$C'_T-C''_T=\left[\frac{V'_b-V'_a}{kT}-\frac{S'_B-S'_A}{kN}\right]-\left[\frac{V''_b-V''_a}{kT}-\frac{S''_B-S''_A}{kN}\right]=$$

$$=\frac{q_B(T_B-T)-q_A(T_A-T)}{T}, \qquad (18)$$

где

$$q_A=\frac{S'_A-S''_A}{kN}=\frac{Q_{\text{пл. }A}}{kNT_{\text{пл. }A}}; \quad q_B=\frac{S'_B-S''_B}{kN}=\frac{Q_{\text{пл. }B}}{kNT_{\text{пл. }B}};$$

$$T_A=\frac{N(V'_a-V''_a)}{S'_A-S''_A} \quad \text{и} \quad T_B=\frac{N(V'_b-V''_b)}{S'_B-S''_B}.$$

Расстояние между точками касания x и y общей касательной к кривым $f_1(x)$, и $f_2(y)$ также зависит от этой разности: чем меньше $C'_T-C''_T$, тем ближе значения x и y.

Если принять для определенности, что $T_B > T_A$ и $Q_B > Q_A$, то $C'_T > C'_T$. Следовательно, прямая G' расположена выше прямой G''. При понижении температуры обе прямые поднимаются и, следовательно, $x_{\min}$ и $y_{\min}$ перемещаются влево, причем все время $x_{\min} < y_{\min}$. В этом случае и $x < y$ и с понижением температуры от T_B до T_A и x и y уменьшаются от 1 до 0.

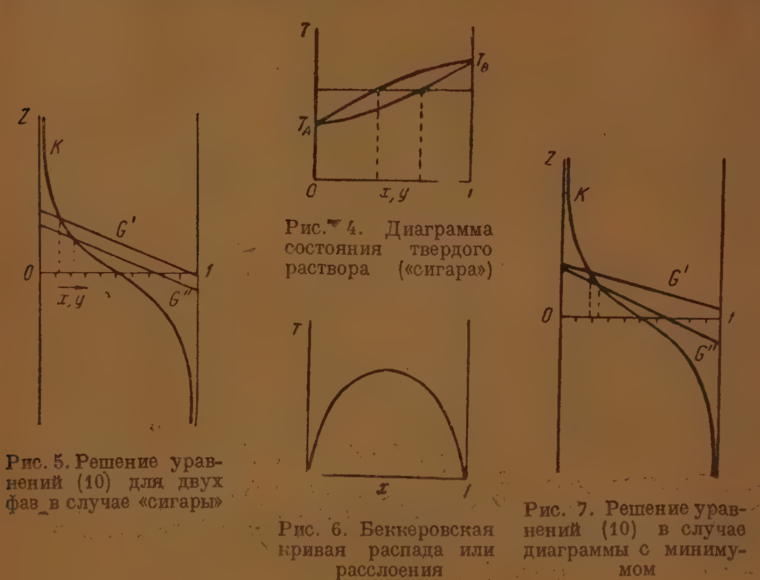


Рис. 4. Диаграмма состояния твердого раствора («сигара»)

Рис. 5. Решение уравнений (10) для двух фаз в случае «сигары»

Рис. 6. Беккеровская кривая распада или расслоения

Рис. 7. Решение уравнений (10) в случае диаграммы с минимумом

Если теперь воспользоваться методом Розебума и построить диаграмму состояния как геометрическое место проекций на плоскость (x, T) точек касания x и y общей касательной к кривым $f_1(x)$ и $f_2(y)$, то в этом случае $(V' = V'' = 0)$ получится «сигара» (рис. 4).

2. $V' = V'' < 0$. При этом прямые G' и G'' параллельны между собой, а наклон их положителен.

При понижении температуры прямые поднимаются и поворачиваются против часовой стрелки. Как и в предыдущем случае, $x_{\min}$ все время меньше $y_{\min}$, но мало смещаются с понижением температуры.

Рис. 8. Диаграмма с минимумом

Изменение x и y (концентраций сосуществующих фаз) происходит, главным образом, за счет взаимного перемещения кривых $f_1(x)$ и $f_2(y)$: при понижении температуры $f_1(x)$ поднимается быстрее, чем $f_2(y)$. x и y с понижением T уменьшаются. В этом случае также получается «сигара» (рис. 4).

3. $0 < V' = V'' = 2kT_k < 2kT$, т. е. рассматривается случай, когда энергии смешения в обеих фазах положительны и равны между собой, но критическая температура ниже температуры равновесия фаз.

В этом случае прямые G' и G'' имеют отрицательный наклон (рис. 5). При понижении температуры они поднимаются и поворачиваются по часовой стрелке. При этом все время $x_{\min} < y_{\min}$ и $x < y$. Получается «сигара».

При дальнейшем понижении температуры прямая G'', поворачиваясь по часовой стрелке, коснется кривой K при некоторой температуре T_k, при еще более низких температурах пересечет кривую K в трех точках,

что соответствует образованию на кривой $f_2(y)$ двух минимумов и, следовательно, распаду второй фазы (при этих температурах кривая $f_1(x)$ расположена полностью над кривой $f_2(y)$, и ее можно уже не рассматривать). Этот случай распада твердого раствора рассмотрен Беккером [1] (рис. 6).

4. $V' < 2kT$ и $V'' < 2kT$ при $V' < V''$.

В этом случае положения $x_{\min}$ и $y_{\min}$ близки друг к другу (рис. 7).

Радиус кривизны ρ' кривой $f_1(x)$ меньше радиуса кривизны $f_2(y)$ [см. (17) и (16)].

При $T = T_m$ обе кривые $f_1(x)$ и $f_2(y)$ касаются друг друга в точке x_m; при $T < T_m$ кривая $f_2(y)$ полностью расположена ниже $f_1(x)$; при $T_m < T < T_A$ $f_1(x)$ и $f_2(y)$ пересекаются в двух точках. В этом случае к обеим

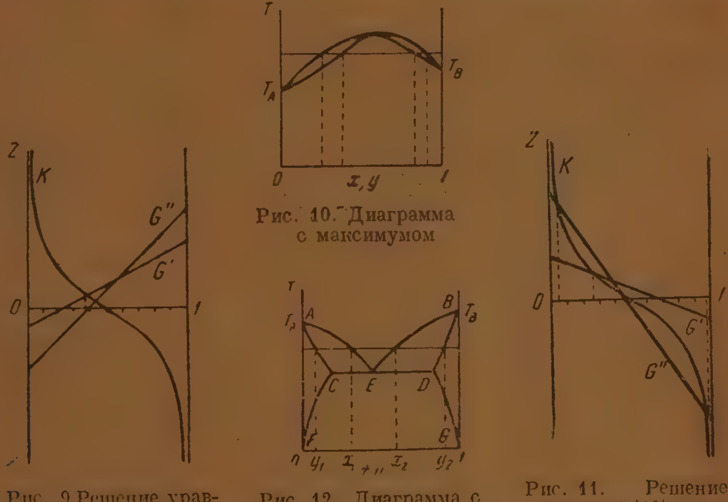


Рис. 10. Диаграмма с максимумом

Рис. 9. Решение уравнений (10) в случае диаграммы с максимумом

Рис. 12. Диаграмма с эвтектической точкой

Рис. 11. Решение уравнений (10) в случае диаграммы с эвтектической точкой

кривым можно провести две общие касательные, следовательно, при такой температуре могут сосуществовать две пары фаз: x_1 с y_1 и x_2 с y_2. Получается диаграмма состояния с точкой равных концентраций с минимумом (рис. 8).

5. $V'' < V' < 2kT$.

В этом случае $\rho' > \rho''$ [см. (16) и (17)]. При $T = T_m$ кривые $f_1(x)$ и $f_2(y)$ касаются друг друга в точке x_m. При понижении температуры $f_1(x)$ поднимается быстрее, чем $f_2(y)$; при $T_B < T < T_m$ кривые имеют две точки пересечения и, следовательно, две общие касательные. Положения минимумов кривых $f_1(x)$ и $f_2(y)$ близки, так как при $T > T_B$ разность $C'_T - C''_T$ мала [см. (18)], и прямые G' и G'' пересекают K в близких точках (рис. 9).

Таким образом, при таком соотношении энергий смешения обеих фаз на диаграмме получается точка равных концентраций с максимумом (рис. 10).

6а. $V' < 2kT$, а $V'' > 2kT$.

В этом случае кривая $f_2(y)$ имеет два минимума, а кривая $f_1(x)$ — один (рис. 2). При небольшой разнице температур плавления компонентов T_A и T_B минимум кривой $f_1(x)$ располагается между минимумами кривой $f_2(y)$, так как в этом случае $C'_T - C''_T$ мало и обе прямые G' и G'' расположены близко друг к другу (рис. 11). Такому соотношению энергий сме-

шения соответствует диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в твердой фазе с эвтектической точкой (рис. 12).

6б. $V' < 2\,kT$, а $V'' > 2kT$ при $T_B \gg T_A$.

В этом случае $C'_T \gg C''_T$ [см. (18)], прямая G' расположена, как показано на рис. 13, и пересекает кривую K в точке $x_{\min}$, лежащей левее обоих минимумов кривой $f_2(y)$ (рис. 14). Получается диаграмма с ограниченной растворимостью в твердой фазе с перитектической точкой (рис. 15).

7. $V' > 2kT$, а $V'' < 2kT$. В этом случае должно иметь место расслоение в жидкой фазе и неограниченная растворимость в твердой фазе. Диаграмма состояния приведена на рис. 16.

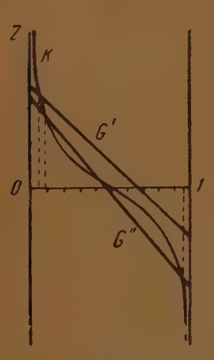


Рис. 13. Решение уравнений (10) в случае диаграммы с перитектической точкой

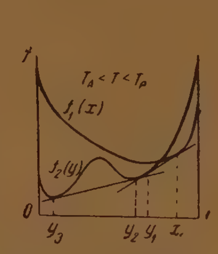


Рис. 14. Расположение кривых свободной энергии двух фаз в случае ограниченной растворимости во II фазе с перитектикой

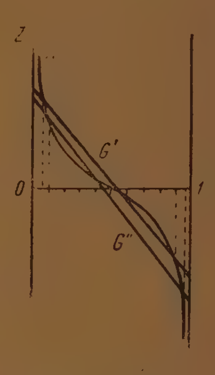


Рис. 17. Решение уравнений (10) в случае ограниченной растворимости в обеих фазах

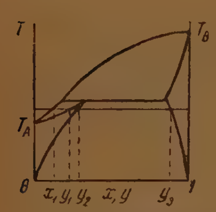


Рис. 15. Диаграмма с перитектической точкой

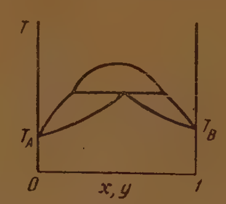


Рис. 16. Диаграмма в случае расслоения в I фазе и неограниченной растворимости во II

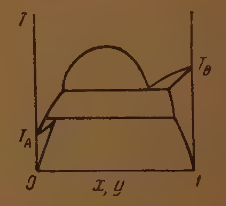


Рис. 18. Диаграмма в случае ограниченной растворимости в обеих фазах

8. $V' > 2kT$ и $V'' > 2kT$, т. е. растворимость в обеих фазах ограниченная. На обеих кривых $f_1(x)$ и $f_2(y)$ имеется по два минимума, так как в этом случае обе прямые — G' и G'' имеют по три точки пересечения с кривой K (рис. 17). Диаграмма показана на рис. 18. Такого рода диаграмма состояния наблюдается, например, у систем Cu — Fe и Co — Cu.

Итак, мы рассмотрели зависимость основных типов диаграмм состояния бинарных систем от энергий смешения в соответствующих фазах и показали, что тип диаграммы состояния определяется знаком и относительной величиной энергии смешения обеих фаз, а также в некоторых случаях относительной высотой температур плавления чистых компонентов.

В результате геометрического исследования термодинамических потенциалов сосуществующих фаз, составленных в цитированной работе [5], оказалось возможным сделать следующие выводы:

1. Если энергии смешения в обеих фазах одинаковы и меньше $2kT$, т. е. энергия взаимодействия одноименных атомов превышает энергию взаимодействия разноименных атомов меньше чем на величину $2kT$, то получается «сигара».

2. Если энергия смешения в обеих фазах меньше, чем $2\,kT$, но $V' < V''$, т. е. если в I (например жидкой) фазе энергия взаимодействия одноименных атомов меньше, чем во II (твердой), или энергия взаимодействия разноименных атомов больше, чем во II, то получается диаграмма состояния с точкой равных концентраций с минимумом.

3. Если энергия смешения в обеих фазах меньше, чем $2kT$, и при этом $V'' < V'$, т. е. в I (например жидкой) фазе энергия взаимодействия одноименных атомов больше, чем во II (твердой), или энергия взаимодействия разноименных атомов меньше, чем во II, то получается диаграмма состояния с точкой равных концентраций с максимумом.

4. Если в I фазе $V' < 2kT$ (растворимость компонентов неограничена), а во II фазе $V'' > 2kT$, т. е. энергия взаимодействия одноименных атомов превышает энергию взаимодействия разноименных атомов больше чем на $2kT$ (растворимость во II фазе ограничена), то при небольшой разности $T_B - T_A$ получается диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в твердой фазе с эвтектической точкой.

5. При тех же условиях, что и в пункте 4, но при $T_B \gg T_A$ получается диаграмма состояния при ограниченной растворимости в твердой фазе с перитектической точкой.

6. Если в I фазе $V' > 2kT$, т. е. энергия взаимодействия одноименных атомов превышает энергию взаимодействия разноименных больше, чем на $2kT$, а во II фазе $V'' < 2kT$, т. е. меньше, чем на $2kT$, то получается диаграмма с ограниченной растворимостью в I фазе и неограниченной растворимостью во II фазе.

7. Если в обеих фазах энергия взаимодействия одноименных атомов превышает энергию взаимодействия разноименных больше чем на $2kT$, т. е. $V' > 2\,kT$ и $V'' > 2\,kT$, то получается диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в обеих фазах.

Выводы

Предложен геометрический метод анализа термодинамического потенциала, вычисленного по методу Беккера-Пинеса. Методом Розебума рассмотрены различные типы диаграмм состояния в зависимости от межмолекулярного взаимодействия.

Научно-исследовательский институт
черной металлургии
Москва

Поступила
5.V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Becker, Proc. Phys. Soc., **52**, 71, 1940; ZS. f. Metallk., **29**, 1937; Ann. d. Phys., **32**, 128, 1938.
2. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **13**, вып. 11—12, 1943.
3. H. W. Bakhuis Roozeboom, ZS. phys. Chem., **12**, 359, 1893; **30**, 385, 1899.
4. J. W. Gibbs, Thermodynamics, 1928.
5. В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, Журн. физ. хим., **22**, 79, 1948.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Ф. Беляев

В свое время автором было высказано [1] предположение, что горение вторичных взрывчатых веществ происходит в газовой фазе, причем последняя у большинства вторичных взрывчатых веществ создается за счет испарения. Это предположение было затем полностью доказано как качественно, так и количественно, на примере нитрогликоля [2].

Анализ процесса горения испаряющихся взрывчатых веществ приводит к заключению, что на поверхности горящего вещества должна установиться температура, равная температуре кипения. По мере отхода от поверхности температура быстро падает по закону, установленному Михельсоном [3].

Тот факт, что максимальной температурой конденсированной фазы летучих взрывчатых веществ является температура их кипения при данном давлении, вызывает потребность знания этой величины.

Значение температуры кипения в определенной мере определяет возможность испарения при горении. Если температура кипения ниже той температуры, при которой в веществе идет интенсивное разложение, или немного превышает последнюю, если теплота испарения значительно меньше энергии активации, то при горении будет иметь место испарение; разложение же в конденсированной фазе будет небольшим. Если, напротив, температура кипения весьма значительно превосходит температуру, при которой возникает интенсивное разложение в конденсированной фазе, если теплота испарения близка к энергии активации, то будет иметь место разложение в конденсированной фазе. Здесь нужно отметить, что если разложение начинается в конденсированной фазе, то это не означает, что реакция в газовой фазе совершенно отсутствует. Напротив, теоретические работы Зельдовича [4] и новые экспериментальные исследования о механизме горения бездымного пороха [5] и гремучей ртути [6] показывают, что даже если первичная химическая реакция происходит в конденсированной фазе, то она фактически является реакцией газификации и создает горючие продукты, дальнейшая реакция которых в газовой фазе определяет скорость процесса горения в целом.

Таким образом, соотношение между скоростью испарения и скоростью разложения в конденсированной фазе определяет, будет ли газовая фаза (скорость реакции в которой определяет скорость горения) создаваться за счет обратимого процесса испарения или за счет первичной реакции газификации.

Как уже отмечалось выше, если газовая фаза создается испарением, то на поверхности горящего вещества устанавливается температура кипения. Нетрудно показать, что в таком случае значение температуры кипения должно в известной мере определять легкость поджигания вещества, устойчивость горения и возможность его затухания.

Далее, как показано автором [7], определенные эффекты, связанные с летучестью и зависящие от значения температуры кипения, могут иметь место и при самовоспламенении вторичных взрывчатых веществ. Ряд явлений, в частности отсутствие вспышки в определенных условиях при достаточно высоких температурах связаны именно с этими эффектами

летучести. Отсутствие учета влияния летучести может привести (и фактически приводило) к неправильным ошибочным выводам [7]. Наличие бурного кипения в определенных условиях может способствовать переходу горения в детонацию [8].

Из изложенного следует, что развитие теории горения летучих взрывчатых веществ, к которым относится большинство вторичных взрывчатых веществ, настоятельно требует наличия количественных данных об их температурах кипения и теплотах испарения. С точки зрения новых представлений о механизме горения [1, 2] эти данные являются чрезвычайно важными.

К сожалению, в литературе не было почти никаких указаний ни на температуру кипения, ни на теплоту испарения вторичных взрывчатых веществ, хотя очень часто встречались качественные указания о том, что то или иное взрывчатое вещество можно без заметного разложения перегнать в вакууме или под пониженным давлением *. Лишь для немногих вторичных взрывчатых веществ (нитрогликоль, нитроглицерин), обладающих особенно сильным физиологическим действием, известны значения давления пара при сравнительно низких температурах (0 — 100° С). Из этих данных можно путем экстраполяции оценить как значение температуры кипения при атмосферном давлении, так и значение теплоты испарения. В частности, Рогинский и Сапожников [9] дали этим путем оценку температуры кипения и теплоты испарения нитроглицерина.

Отсутствие количественных данных о летучести вторичных взрывчатых веществ связано, повидимому, со следующими двумя основными причинами:

А. Этими данными не интересовались, поскольку предполагалось, что при горении вторичных взрывчатых веществ основная реакция идет в конденсированной фазе, что, прежде чем сможет произойти испарение, вещество должно разложиться. Несомненно, что если бы возможность испарения и реакции в газовой фазе (доказанная работами автора) предполагалась ранее, то были бы сделаны попытки получить эти данные, по крайней мере, для наиболее распространенных вторичных взрывчатых веществ.

Б. Получение количественных данных о летучести взрывчатых веществ затруднительно из-за наличия химического разложения при высоких температурах. Здесь нужно отметить, что степень разложения определяется не только температурой, но и временем. При горении на поверхности вещества устанавливается температура кипения, но разогрев не простирается глубоко в вещество и ограничивается поверхностным слоем. Во время горения основная масса вещества остается холодной, что можно показать непосредственно опытным путем [10]. Вследствие непрерывного передвижения фронта горения отдельные участки конденсированной фазы будут находиться в зоне высокой температуры максимум в течение нескольких десятых секунды. За такое короткое время разложение в конденсированной фазе может быть незначительным, даже при сравнительно высокой температуре, и большая часть вещества будет испаряться без разложения. Если мы измеряем температуру кипения взрывчатого вещества и при этом хотим, чтобы разложение в конденсированной фазе было небольшим и не превосходило того разложения, которое имеет место при горении, то мы должны разогреть навеску и произвести измерение за время, не превышающее нескольких десятых долей секунды. Обычные методы измерения давления пара и температуры кипения не удовлетворяют этому условию кратковременности, и при применении их возможно весьма значительное разложение вплоть до возможности самовоспламенения.

* Можно, повидимому, полагать, что возможность перегонки в вакууме без заметного разложения относится к подавляющему большинству вторичных взрывчатых веществ.

Отсутствие количественных данных о летучести взрывчатых веществ, препятствующее дальнейшему развитию теории горения, вынудило нас попытаться оценить значение температур кипения и теплот испарения некоторых вторичных взрывчатых веществ, хотя бы в первом, самом грубом приближении [11, 12]. При этом мы, конечно, ясно представляли, что отдельные данные такой грубо приближенной оценки могут значительно отклоняться от истинных. По поводу этих работ появилась критическая статья Аренса [13]. Несколько замечаний в связи с этой критикой уместно сделать немедленно.

Прежде всего отметим следующее: Аренс пишет «этим точкам кипения (взрывчатых веществ.— *А. Б.*) можно придавать только теоретически спекулятивное значение». Это замечание ясно показывает, что, критикуя попытки автора получить хотя бы приближенные количественные данные о летучести взрывчатых веществ, Аренс не понял их основной сути, не понял того, что температура кипения некоторых взрывчатых веществ является совершенно реальной величиной (особенно учитывая малые времена разогрева при горении), определяющей максимальную температуру, достижимую в конденсированной фазе, величиной, знание которой необходимо для построения теории горения. Поэтому, кстати, критика Аренса носит почти исключительно негативный характер, и он не указывает путей улучшения и уточнения предлагавшихся автором методов. Это, конечно, и не имеет смысла, если речь идет об измерении величин, имеющих «только теоретически спекулятивное значение».

В действительности, однако, дело обстоит иначе. В отношении применявшейся нами методики и полученных нами результатов основной тезис Аренса заключается в следующем: данные не соответствуют действительности, так как наблюдается значительное систематическое отклонение от правила Трутона (отношение теплот испарения к соответствующим абсолютным температурам кипения значительно превышает 21); ошибка в измерении была связана с тем, что не были учтены эффекты химического разложения.

Укажем с самого начала, что в случае тетрила, гексогена и тэпа рекомендованные нами [11] значения теплот испарения были значительно выше истинных. Вместе с тем нужно отметить, что правило Трутона не является универсальным законом и сам по себе факт некоторого отклонения от нормального значения (~ 21) еще ни о чем не говорит. Можно, например, указать, что почти всем спиртам свойственно относительно высокое значение отношения Трутона — в 1,2—1,35 раз большее нормального значения. Такие отклонения обычно связывают с явлением ассоциации молекул.

Рассмотрим теперь те методы, которыми мы пользовались для приближенной оценки температуры кипения и теплоты испарения взрывчатых веществ. После этого в сводной таблице будут приведены соответствующие данные.

Мы уже отмечали, что обычные методы измерения давления пара при высоких температурах не применимы: они не удовлетворяют условию кратковременности.

Естественно поэтому попытаться использовать данные о давлении пара при низких температурах, где разложение отсутствует, и из этих данных путем экстраполяции получить значение температуры кипения.

Для поставленной задачи приближенной оценки величин, о которых, вообще, ничего неизвестно, вполне достаточно ограничиться простейшим, хорошо известным уравнением, связывающим давление пара, абсолютную температуру и теплоту испарения:

$$\lg p = -\frac{\lambda}{4{,}57} \cdot \frac{1}{T} + c, \qquad (1)$$

где p — давление пара, λ — теплота испарения и T — абсолютная температура. Более точными, но вместе с тем более и сложными формулами [14] мы не пользовались.

На графике рис. 1 кружками нанесены данные о давлении пара при разных температурах для нитроглицерина и нитрогликоля по наиболее точным измерениям Бранднера [15]. По оси абсцисс графика отложены обратные абсолютные температуры (точнее, значение $\frac{1000}{T}$); по оси ординат — логарифмы давления пара (p выражено в миллиметрах ртутного столба).

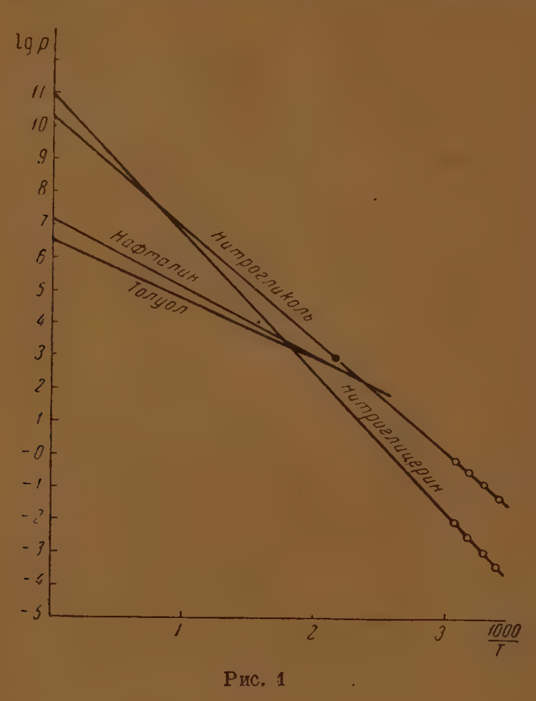


Рис. 1

Пересечение прямых линий с горизонталью, соответствующей ординате $\lg p = 2{,}88$ ($p = 760$), дает обратное значение температуры кипения при атмосферном давлении (в градусах абсолютной шкалы); пересечение прямых с осью ординат $\left(\frac{1}{T} = 0\right)$ дает значение c уравнения (1) (конечно, такая далекая экстраполяция не точна: в действительности прямые должны быть несколько изогнуты). Из наклона прямой легко вычисляется λ — теплота испарения. Значения температур кипения и теплот испарения, получающиеся из графика, будут приведены далее и сопоставлены со значениями, полученными другими методами.

Отметим, однако, теперь же следующее весьма существенное обстоятельство: на графике рис. 1 нанесены также прямые для нафталина и толуола; эти прямые отсекают на оси ординат $\left(\frac{1}{T} = 0\right)$ значение $\lg p \cong 7$.

Такое значение константы c характерно для всех веществ с нормальным отношением Трутона (~ 21). В самом деле, перепишем уравнение (1) в виде

$$p = k_0 e^{-\lambda / RT}$$

и отнесем его к температуре кипения — T_k при атмосферном давлении; p тогда будет равным 760 мм. Нормальное отношение Трутона $\frac{\lambda_k}{T_k} \cong 21$, откуда $e^{-\lambda/RT_k} = e^{-10,6}$ и $k_0 = \frac{760}{e^{-10,6}} = \frac{760}{2,5 \cdot 10^{-5}} \cong 3 \cdot 10^7$. Следовательно. $\lg k_0 = c \sim 7$.

Совсем иную картину мы видим в случае нитроглицерина и нитрогликоля. Соответствующие прямые идут более круто и отсекают на оси ординат значение $\lg p \cong 10$—11, что соответствует значительно большему отношению Трутона.

Можно, и не прибегая к далекой экстраполяции, убедиться в том, что нитрогликолю и нитроглицерину свойственны повышенные отношения Трутона. Если взять вещество с нормальным отношением Трутона, имеющее при температурах 0—100° С давление пара того же порядка, что и давление пара нитроглицерина и нитрогликоля, то с изменением температуры давление пара последних будет меняться значительно быстрее, чем у «нормального» вещества; а это означает, что у нитроглицерина и нитрогликоля отношение Трутона выше нормального.

Данные Браднера [15], которые мы использовали, являются вполне надежными. Они в известной мере подводят итог ранее сделанным измерениям [16, 17]. Данные Браднера относятся к таким низким температурам, при которых какое-либо химическое разложение полностью отсутствует. Тот факт, что, используя только данные Браднера, мы приходим к выводу, что у нитроглицерина и нитрогликоля отношение Трутона значительно выше нормального, делает несостоятельным основной тезис критики Аренса [13].

В действительности из этих данных, так же как из других данных, которые будут изложены позднее, следует, что для большинства изученных вторичных взрывчатых веществ, так же как для спиртов, характерно повышенное (вплоть до 30—35) отношение Трутона *. Следует отметить, что в литературе имеются данные Мензье [18] о давлении пара жидкого тротила при температурах 85—105° С. Если нанести эти данные на график рис. 1, то соответствующая прямая будет отсекать на оси ординат «нормальное» значение $\lg p$ (~ 7). Однако в противоположность данным Браднера данные Мензье, как будет показано дальше, ошибочны. Эти данные по порядку близки к истинным абсолютным значениям, но они дают неправильный ход изменения давления пара с температурой.

Для того чтобы получить ориентировочные данные о температурах кипения и теплотах испарения некоторых взрывчатых веществ, мы попытались определить эти константы, измеряя температуру кипения при пониженных давлениях [10], что уменьшает разложение в конденсированной фазе и дает возможность проводить сравнительно длительные опыты.

Имея несколько точек кипения при разных давлениях, можно путем экстраполяции [формула (1); график рис. 1] оценить температуру кипения при атмосферном давлении и теплоту испарения. Метод этот дает невысокую точность, но зато весьма прост.

При проведении опытов взрывчатое вещество помещалось в удлиненную пробирку, которая вставлялась в печь (верхняя часть пробирки выходила из отверстия печи) и откачивалась до нужного давления. При возникновении кипения вещество конденсировалось в верхней холодной части и по каплям стекало вниз. Таким образом, можно было экспериментировать с малыми навесками и, пользуясь одной и той же навеской, измерять температуру кипения при разных давлениях. В веществе находилась термопара, при помощи которой и фиксировалась температура

---

* Мы уже отмечали, что для отдельных взрывчатых веществ рекомендованные нами значения теплот испарения были слишком велики; для этих веществ отношение Трутона действительно превышало истинное.

кипения. При очень малом давлении экспериментировать нельзя: кипение происходит «толчками». Практически при наших измерениях мы брали давление не ниже 15—20 мм. Так как для построения прямой $\left(\lg p, \frac{1}{T}\right)$ желательно взять несколько не очень близких друг к другу точек, то приходилось поднимать давление до 80—100 мм рт. ст.

При этом, учитывая длительность измерений, у некоторых вторичных взрывчатых веществ (тетрил, гексоген, тэн) могло возникнуть значительное химическое разложение с выделением тепла и газов. Наличие интенсивного разложения может исказить результаты. Дело в том, что о температуре кипения при данном методе мы судим по остановке температуры, вызванной бурным испарением. Представим теперь навеску, в которой идет бурное разложение с образованием пузырьков газовых продуктов разложения. Эти пузырьки будут вбирать в себя значительное количество пара, и может получиться, что еще до достижения точки кипения и до возникновения действительного кипения испарение (благодаря наличию пузырьков газа) станет столь большим, что будет поглощать все тепло, как подводимое извне, так и генерируемое реакцией. В результате рост температуры остановится до достижения истинной температуры кипения. Чем выше температура и чем интенсивнее газообразование вследствие разложения, тем больше может стать разница между истинной температурой кипения и температурой псевдокипения; подчеркнем вместе с тем, что очень значительной эта разница стать не может: для того чтобы было возможным интенсивное испарение, даже при наличии пузырьков газа, давление пара должно быть значительным.

Результаты определения температур кипения описанным методом будут приведены далее в сводной таблице. В соответствии с только что изложенным соответствующие температуры кипения могут быть несколько ниже истинных, а значения теплот испарения могут значительно превышать истинные. Искажение результатов будет меньше при увеличении интенсивности подачи тепла как извне, так и вследствие реакции.

Таким образом, тепло, выделяемое реакцией, должно в известной мере компенсировать искажение, связанное с образованием газов разложения. Следует отметить, что в некоторых случаях, при достаточно низком давлении кипения, перегонка вещества и стекание капель могут итти длительно без появления значительного разложения. Это обстоятельство отмечает даже Аренс [13]. Так, в отношении мощного и сравнительно чувствительного тэна Аренс указывает, что при давлении 11 мм рт. ст. он бурно кипит без какого-либо разложения при температуре печи вплоть до 370° С. Даже при давлении около 100 мм рт. ст. тэн, по данным Аренса, может длительно кипеть с сравнительно малым разложением. Нам совершенно непонятно, почему, имея эти данные, Аренс полагает, что температура кипения вторичных взрывчатых веществ при атмосферном давлении (особенно учитывая, что при горении разогрев отдельных объемчиков вещества до температуры кипения — температуры на поверхности горящего вещества — происходит за очень малое время) имеет только «теоретически спекулятивное» значение.

Проведенное нами исследование показало, что для некоторых вторичных взрывчатых веществ температуру кипения при атмосферном давлении можно измерить непосредственно. Это измерение было произведено нами для нитрогликоля и тротила.

Маленький стаканчик с нитрогликолем (диаметр 10—12 мм; высота 12—15 мм), в котором находилась термопара, ставился на малоинерционную электроплитку. При включении тока в электроплитку и ее разогреве температура нитрогликоля (фиксируемая термопарой) быстро возрастала. При температуре 185—190° С началось выделение газа (очевидно, вследствие разложения). При температуре 198—200° С нитрогликоль начинал бурно кипеть, и температура его, согласно показаниям термопары, больше

поднималась. Отмечались лишь небольшие (1—2°) колебания около ...днего значения 199° С, хотя температура плитки поднималась довольно ...соко.

Если принять меры к тому, чтобы пары не попадали на горячую плитку, ... кипение нитрогликоля можно будет наблюдать довольно длительное ...емя, чему благоприятствует то обстоятельство, что продукты разло...ния нитрогликоля полностью удаляются из конденсированной фазы. Непосредственно измеренная температура кипения нитрогликоля ...00° С) нанесена на график рис. 1 (жирная точка) и хорошо согласует... с данными Бранднера. Отметим, что и в этом случае, в связи с увлечением пара нитрогликоля газами разложения, определенная нами тем...ратура кипения может быть несколько ниже истинной; так как, однако, ...дача тепла в опытах по прямому определению температуры кипения была ...тенсивной, то следует полагать, что отклонение температуры от истин...ой не должно превосходить нескольких градусов.

В случае тротила продукты разложения частично остаются в конден...рованной фазе. Из прозрачной желтоватой жидкости тротил превра...ается в вязкую жидкость черно-бурого цвета. Поэтому метод «стакан...ка», как слишком длительный, для тротила непригоден.

Температура кипения тротила измерялась следующим образом: в ...ссивном медном блоке имелась лунка, в которую вставлялась термо...ра, не доходившая до дна лунки на 0,5—1,0 мм. Блок разогревался до ...мпературы 360—400° С. Температура блока фиксировалась находив...имся в нем термометром. Вначале термопара показывала температуру, ...изкую к температуре блока. После вбрасывания в лунку навески тро...ла (0,1—0,2 г) температура по показаниям термопары вначале быстро ...адала, затем поднималась до значения 335—340° С и оставалась неиз...енной в течение 4—6 сек., пока не происходило полное улетучивание тро...ла. После этого температура опять поднималась до значения, близкого ... температуре блока. При нагревании навески тротила, находящейся ... пробирке, опущенной в печь со сплавом Вуда (температура печи 400° С), ...рмопара также показывает остановку температуры при 335—340° С [7]. Из этих данных несомненно, что температура кипения тротила близка ... 335—340° С.

Из данных Мензье [18], между прочим, следует, что температура ки...ния тротила 450° С. Из опытов автора (так же как и из качественных опы...ов Аренса) следует, что это значение далеко от истинного.

Следующий метод приближенной оценки температуры кипения и ...плоты испарения взрывчатых веществ предложен автором [12] и будет ...ратце описан ниже. Метод состоит в определении времени улетучива...ия очень маленькой навески взрывчатого вещества с поверхности ме...аллического блока при разных температурах последнего.

В первом приближении время испарения $\tau = \frac{k}{p}$, где p — давление пара. ...ак как

$$p = k_0 e^{-\lambda/RT}, \quad (3)$$

...о

$$\tau = k' e^{\lambda/RT} \quad (4)$$

...ли

$$\lg \tau \simeq \frac{\lambda \lg e}{R} \cdot \frac{1}{T} + B'. \quad (5)$$

Таким образом, между $\lg\tau$ — логарифмом времени улетучивания ка...ельки — и обратным значением температуры должна существовать ли...ейная связь, причем угловой коэффициент прямой, умноженной на зна

чение $4{,}57\left(\frac{R}{\lg e}\right)$ должен непосредственно давать значение теплоты испарения.

Подчеркнем, что отношение (5) является грубо приближенным; в частности, в формуле для давления (3) мы пренебрегаем всякой другой зависимостью от температуры, кроме экспоненциальной.

Применение метода капелек и отношения (5) может быть оправдано лишь тем, что для подавляющего большинства взрычатых веществ нет, вообще, никаких количественных данных о летучести.

Метод капелек нельзя применять в том случае, если последние расплываются по поверхности нагретого металла. Такой способностью обладает ряд органических соединений; к счастью, из испытывавшихся нами взрывчатых веществ явление расплывания давал только тетрил. Наличие химического разложения, так же как и в предыдущем методе, может внести некоторое искажение *. Наличие химического разложения должно ускорять испарение как из-за того, что часть вещества разложится, не испаряясь, так и за счет дополнительного выделения тепла и увлечения пара продуктами разложения. В результате, так же как и в предыдущем методе, оценка температуры кипения может дать заниженное значение, а оценка теплоты испарения — значительно завышенное.



Рис. 2

Для уменьшения искажения, вносимого химическим разложением, естественно уменьшать вес и размер капель. Ранее автор брал вес отдельных частиц (капелек) порядка 2 мг. В последнее время автором совместно с Комковой была проведена серия опытов с навеской порядка 0,2 мг. Меньшая навеска улетучится за одинаковое время при более низкой температуре; соотношение поверхности и объема будет более благоприятным для испарения. Проведение опытов при более низких температурах должно, очевидно, уменьшить химическое разложение и искажение, вносимое им. Исчезание навески, имевшей малые размеры, наблюдалось в отсчетный микроскоп.

На графике (рис. 2) нанесены результаты для некоторых из исследованных нами веществ (навеска 0,2 мг). По оси абсцисс отложены обратные значения температур, по оси ординат логарифмы времени улетучивания. Линейная связь между $\lg\frac{1}{T}$ и $\lg\tau$ выдерживается, и точки для каждого вещества ложатся на прямую.

Если для нафталина (который был взят в качестве контрольного вещества) вычислить теплоту испарения по наклону прямой, то получится значение $\lambda = 8900$ кал/моль, близкое к значению, приводимому в таблицах (9700 кал/моль).

* В этом отношении Аренс прав. Однако его предположение, что величина, получаемая нами из наклона прямой, представляет собой сумму теплоты испарения и энергии активации, является абсурдным и лишено какого-либо физического смысла.

Более неопределенным является вопрос об оценке температуры кипения при атмосферном давлении: улетучивание происходит при температурах, значительно более низких, чем температура кипения. Повышать температуру блока не выгодно: при этом навески будут испаряться очень быстро и будет трудно фиксировать время; кроме того, увеличение температуры увеличит разложение. Поэтому для оценки температуры приходится прибегать к экстраполяции и сравнению со временем улетучивания аналогичных навесок веществ с известной температурой кипения. Это, конечно, значительно снижает уверенность в конечном результате. Мы все же полагаем, что известную пользу могут принести и такие разведочные, ориентировочные данные.

Отметим, что качественное различие в летучести видно непосредственно из графика рис. 2. Очевидно, что по повышающимся температурам кипения приведенные вещества располагаются в следующий ряд: нафталин — тэн — пикриновая кислота — тротил. Чем круче наклон соответствующей прямой, тем большее значение имеет теплота испарения. По возрастающей теплоте испарения ряд получается следующим: нафталин — тротил и пикриновая кислота — тэн.

Приводим сводную таблицу (табл. 1), в которой указаны значения температур кипения, полученные различными методами.

Таблица 1

Температуры кипения и теплоты испарения некоторых вторичных взрывчатых веществ

Вещество	Температура кипения, °С					Теплота испарения кал/моль, наиболее вероятное значение	Отношение Трутона $\frac{\lambda}{T_k}$
	Из данных о давлении пара при низких температурах	Из данных о температуре кипения при низком давлении	Непосредственно измеренная	По времени улетучивания	Наиболее вероятное значение		
Метил-нитрат (!)	66,5	—	66	—	66	9 000	26,5
Нитрогликоль (!)	187	195	199	195—205	200	14 200	30,0
Нитроглицерин	254[1]	245		—	250	18 500	35,0
Тротил	450 (?) (?)	300	335	325—340*	335	17 000	28,0
Пикриновая кислота	—	325	—	305*	320	21 000	35,0
Тэн (?)	—	210	—	265*	270	23 000	42,0
Гексоген (?)	—	—	—	330*	340	26 000	42,0
Тетрил (?) (?)	—	—	—	310* (?)	310 (?)	26 000	45,0
Тринитробензол	—	315	—	300	315	18 500	31,0
Мононитротолуол		—	—	210	210	10 000	20,7
Динитротолуол	—	—	—	280	280	17 000	31,0
Тринитротрихлорбензол (?)	—	—	—	270	270	13 000	24,0
Тринитрокрезол (?)	—	—	—	305	305	18 000	31,0
Тринитроанизол (?)		—	—	310	310	15 000	25,7
Нитроглицид[2]	—	—	175	—	175	15 500	34,7
Динитрохлоргидрин[2]	—	—	190	—	190	20 000	43,0

[1] Рогинский и Сапожников [8] из данных Маршала и Писа [16] вычислили для нитроглицерина $T_k = 234°C$ и $\lambda = 20\,000 - 21\,000$ кал/моль.

[2] Для нитроглицида и динитрохлоргидрина использованы данные Наума [19].

Во второй графе приведены названия веществ; восклицательный знак (!) означает, что для данного вещества данные весьма надежны; вопросительный знак (?) указывает на ненадежность соответствующих данных.

В третьем столбце даны температуры, вычисленные путем экстраполяции [формула (1)] из данных о давлении пара при низких температурах. В случае нитрогликоля и нитроглицерина использованы наиболее надежные данные Бранднера; в случае тротила — данные Мензье (как мы уже отмечали, при использовании этих данных получается заведомо неверное значение температуры кипения).

В столбце 4 даны температуры, вычисленные по данным автора о тем-пературах кипения при пониженном давлении.

В столбце 5 даны температуры кипения, измеренные непосредственн (1, 2, 4 — данные автора; 15, 16 — данные Наума [19]).

В столбце 6 приводятся данные, полученные из времени улетучивани (метод блока). Цифры, отмеченные звездочкой, — новые данные, по-лученные с навеской 0,2 мг; цифры без звездочки — старые данные (на-веска 2 мг). Нужно отметить, что переход от массы 2 мг к 0,2 мг значи-тельно меняет результаты в случае тэна, гексогена и тетрила.

В случае тротила и пикриновой кислоты разница между новыми старыми данными невелика.

В столбце 7 приведено наиболее вероятное значение температуры ки-пения, учитывая все имеющиеся данные. Эти данные, повидимому, бли-ки к истинным: если и есть отклонения, то скорее следует ожидать, чт истинные значения немного выше. Отметим, что для изученных вещест температуры кипения не превосходят 350° С; напомним, что температуро кипения определяется максимальная температура конденсированно фазы.

В столбце 8 даны значения теплот испарения. Здесь мы прямо дае наиболее вероятные значения.

В столбце 9 даны отношения Трутона $\left(\frac{\lambda}{T_k}\right)$. Для тэна, гексогена, те-рила и динитрохлоргидрина значения отношения Трутона весьма в-лики. Возможно, это обстоятельство связано с тем, что рекомендуемые нам значения температур кипения и теплот испарения отличаются от исти-ных. Выше мы указывали, что наличие химического разложения мож привести к некоторому преуменьшению значения температуры кипени и к значительному преувеличению значения теплоты испарения. Однак может быть, эти данные близки к истинным.

Рассмотрим ряд: метилнитрат, нитрогликоль, нитроглицерин. У метилнитрат имеет $\frac{\lambda}{T_k} = 26{,}5$, хотя данные о летучести метилнитра весьма точны, и ни о каком разложении его при 66° С не может быть речи. У нитрогликоля $\frac{\lambda}{T_k} = 30{,}0$ и у нитроглицерина $\frac{\lambda}{T_k} = 35{,}0$. I мере усложнения молекулы и увеличения числа групп ONO_2 мы им-ем, таким образом, возрастание отношения Трутона, в данном случае связанное, как утверждает Аренс, с влиянием разложения; мы виде выше, что факт возрастания отношения Трутона можно основать на да-ных, которые получены в условиях, где какое-либо химическое разл-жение отсутствовало. Следует поэтому полагать, что многим вторичн взрывчатым веществам в действительности свойственно повышенное зн-чение отношения Трутона, причем отклонение, повидимому, тем бол-ше, чем сложнее молекула, чем больше в ней групп NO_2 и ONO_2.

Если учесть, что молекула тэна сложнее, чем молекула нитроглицери то возможно, что $\frac{\lambda}{T_k} = 40$ для тэна близко к истинному.

Что касается причин возрастания $\frac{\lambda}{T_k}$, то по этому вопросу мы нич определенного не имеем. Можно лишь отметить, что обычно отклонен отношения Трутона от нормального значения связывают с наличием социации молекул.

В заключение автор хотел бы отметить, что на данные, которые пр водятся в настоящей работе, следует смотреть как на предварительн Была бы весьма желательной дальнейшая работа по определению бол точных значений температур кипения и теплот испарения, работа по ут-нению и усовершенствованию предложенных методов и развитию нов

Автор выражает благодарность Л. Д. Комковой за помощь при про-дении экспериментов.

Выводы

1. Для теории горения, поджигания, самовоспламенения, перехода рения в детонацию тех взрывчатых веществ, которые горят в газовой из-, предварительно испаряясь (к ним относится большинство вторичных рывчатых веществ), весьма важно знание температуры кипения и теп-ты испарения.

2. Температура кипения и теплота испарения некоторых вторичных рывчатых веществ могут быть приближенно оценены из данных о дав-нии пара при низких температурах, из данных о температурах кипе-ия при низких давлениях и из данных о времени улетучивания маленьких весок с поверхности нагретого металлического блока.

В некоторых случаях возможно непосредственное измерение темпера-уры кипения.

3. Температуры кипения вторичных взрывчатых веществ, как правило, евелики по сравнению с теми температурами, которые развиваются при рении. Для многих вторичных взрывчатых веществ температуры кипе-ия близки к их температурам самовоспламенения.

4. Для большинства вторичных взрывчатых веществ характерно по-ышенное значение отношения Трутона.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
14.V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев, Журн. физ. хим. **12**, 93, 1938; Acta Physico-chimica URSS, **8**, 763, 1938.
2. Беляев, Журн. физ. хим. **14**, 1009, 1940; Acta Physico-chimica URSS, **14**, 523, 1941.
3. Михельсон, Собр. соч. **1**, 103—125, Москва, 1930.
4. Зельдович, ЖЭТФ, **12**, 498, 1942.
5. Аристова и Лейпунский, Журн. физ. хим., **20**, 1391, 1946.
6. Беляев и Беляева, Журн. физ. хим. **20**, 1381, 1946.
7. Беляев, Журн. физ. хим., **20**, 613, 1946.
8. Беляев, ДАН, **24**, 253, 1939.
9. Рогинский и Сапожников, Журн. физ. хим., **2**, 80, 1931.
10. Беляев, Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1940, стр. 21—38.
11. Беляев и Юзефович, ДАН, **27**, 131, 1940.
12. Беляев, ДАН, **29**, 466, 1940.
13. Ahrens, Z. ges. Schiess- u. Sprengst., **38**, 159, 1943.
14. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2798, 1932.
15. Brandner, Ind. Eng. Chem., **30**, 681, 1938.
16. Marshall a. Peace, J. Chem. Soc., 109, 298, 1916.
17. Naoum u. Meyer, Z. ges. Schiess- u. Sprengst., **24**, 88, 1928.
18. Menzies, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2218, 1920.
19. Наум, Нитроглицерин.

ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ВИСМУТА

А. Грановская и А. Любимов

Обычно расчеты металлургических реакций, применяемые в практике, неточны вследствие лежащего в основе таких расчетов предположения приложимости к системе металл — шлак идеального закона действующих масс. Как известно, этот закон не выполняется при значительных концентрациях, встречающихся в реальных процессах.

Для таких систем необходим учет активностей отдельных компонентов, которые могут быть вычислены из давления пара:

Однако экспериментальных данных по давлению пара чистых металлов и их окислов очень мало и большинство из них ненадежны.

Целью данной работы являлась разработка удовлетворительной методики для определения давления пара индивидуальных веществ ниже 1 мм рт. ст. при температурах от 400° С и выше.

В основу метода положено выведенное Лэнгмюром [1] на основании работ Кнудсена соотношение между количеством вещества, испаряющегося в вакуум при постоянной температуре с единицы свободной поверхности в единицу времени, и давлением его пара.

$$p = \frac{m}{\sqrt{M}} \cdot \sqrt{2\pi RT}, \tag{1}$$

где m — количество вещества, ударяющегося об единицу поверхности в единицу времени, M — молекулярный вес.

Уравнение (1) дает в достаточно простой форме искомую зависимость между скоростью испарения в вакуум и давлением пара, оно является справедливым при условии, что каждая молекула, налетающая на поверхность металла, конденсируется на ней. Если же некоторая часть молекул отражается от поверхности, то давление пара будет больше вычисленного по уравнению (1) в отношении $\frac{1}{1-r}$.

Кнудсен показал [2], что величина $1-r$ (коэффициент аккомодации) тем ближе к единице, чем больше молекулярный вес исследуемого вещества. Так, для водорода $1-r=0{,}71$, а для двуокиси углерода равно 0,98 при отражении от одинаковой поверхности.

Для металлов, обладающих значительным молекулярным весом, эта величина близка к единице, и уравнение (1) можно применять, не внося заметных погрешностей.

Таким образом, соотношение (1) дает возможность измерять давление пара при постоянной температуре по убыли (испаряющегося) или прибыли (конденсирующегося) вещества, которые могут быть определены с высокой степенью точности.

Так как при помощи этого метода возможно определение не только давления пара, но и давления диссоциации, то при конструировании прибора мы стремились получить возможность определять как убыль веса исследуемого вещества, так и количество конденсата.

Прибор для измерения давления пара изображен на рис. 1. Тигель с металлом M устанавливается на кварцевом столике S, который при помощи ножки N опирается на дно кварцевой лампы. Лампа имеет нижний шлиф A_1, ведущий к вакуумной схеме. Вакуум создается трехступенчатым кварцевым ртутноконденсационным насосом и поддерживается в течение всего времени опыта. Нагрев металла начинается лишь после прилипания ртути в капилляре манометра Мак Леода, что, примерно, соответствует давлению в $1 \cdot 10^{-6}$ мм. Верхний шлиф A_3 соединяет лампу с трубкой, оканчивающейся плоским шлифом с пластинкой P, через этот шлиф производится измерение температуры металла в тигле. Последнее можно осуществлять либо оптическим методом, либо термопарой, опущенной в кварцевом чехле в металл и укрепленной пицеиновой замазкой. Лампа вместе со шлифами погружена в дьюаровский сосуд с охлаждающей смесью или, при не слишком высоких температурах, охлаждается проточной водой. Сосуд Дьюара с находящейся в нем лампой помещается в индуктор I высокочастотной печи. В собранной лампе тигель находится в геометрическом центре сферического баллона. Измерения температуры при работах с висмутом производились платино-платинородиевой термопарой. Опасения, что часть испаряющегося металла может конденсироваться на чехле термопары, не оправдались, так как высокая температура чехла, не имеющего специального охлаждения, препятствует конденсации.

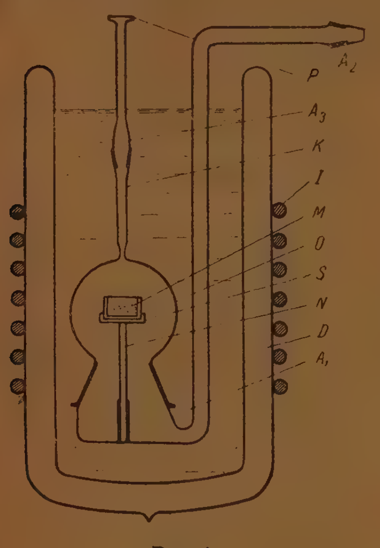


Рис. 1

Высокочастотная печь, применяемая для создания высокой температуры, имеет мощность 6 kVA и работает на частоте, лежащей в диапазоне от $3 \cdot 10^{-5}$—$6 \cdot 10^{-5}$ Hz. Параметры контура индуктора сохраняются постоянно. Подстройка в резонанс осуществляется изменением собственной частоты колебательного контура генератора. Различные температуры достигаются за счет изменения мощности, вводимой в контур индикатора, что может быть получено изменением (уменьшением) напряжения на накале генераторных ламп, уходом от области резонанса (расстройка) контуров и тому подобными способами. Печь работает на лампах ГК-3000, питаемых переменным током. Контур индуктора, связанный индуктивно с контуром генератора, имеет конденсаторы типа «Дюбилье».

Весь испаряющийся металл осаждается на внутренней части лампы; убыль веса тигля и прибыль веса лампы после опыта совпадают в пределах точности аналитических весов. Толщина слоя осевшего металла имеет максимальную величину против свободной испаряющей поверхности и падает по мере удаления от этой области, достигая значения, равного нулю. В зависимости от времени и температуры опыта напыленным металлом покрывалась большая или меньшая поверхность баллона лампы, однако нами не допускалась конденсация на нижнем шлифе или ножке. Распределение металла по поверхности приведено на рис. 2. За нулевую ось полярных координат принята ось симметрии лампы с положительным направлением от свободной поверхности к шлифу A_3. Толщина слоя дана в относительных единицах; она определялась по скорости растворения слоя в 10%-ной азотной кислоте. Так как это измерение не имеет самостоятельного значения, а играет лишь вспомогательную роль — критерия точности опыта, то полученные ориентировочные данные являются достаточно убедительными, доказывающими отсутствие конденсации на нижней части баллона лампы.



Рис. 2. Распределение сконденсированного металла на внутренней поверхности лампы.

На описанной установке было произведено измерение давления пара висмута.

Давление пара висмута измерялось неоднократно при температурах,

лизких к точке кипения. На рис. 3 приведены значения Гринвуда [3], Руффа и Бергдаля [4] и Файзера [5]. Последний сделал довольно далекую экстраполяцию в область интересующих нас температур. Данные Вебера

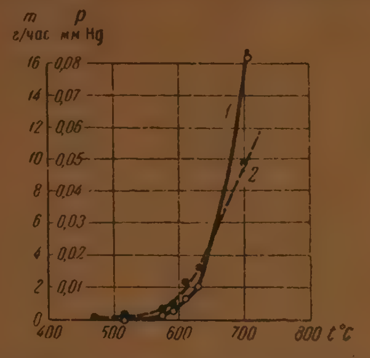


Рис. 3. *1* — количество испаряющегося висмута в единицу времени, *2* — давление пара над поверхностью металла

и Кирша [6] при низких температурах опровергнуты в 1946 г. Вебером и Плантенберг [7], причем в последней работе приводится значение давления пара для единственной температуры, что естественно затрудняет

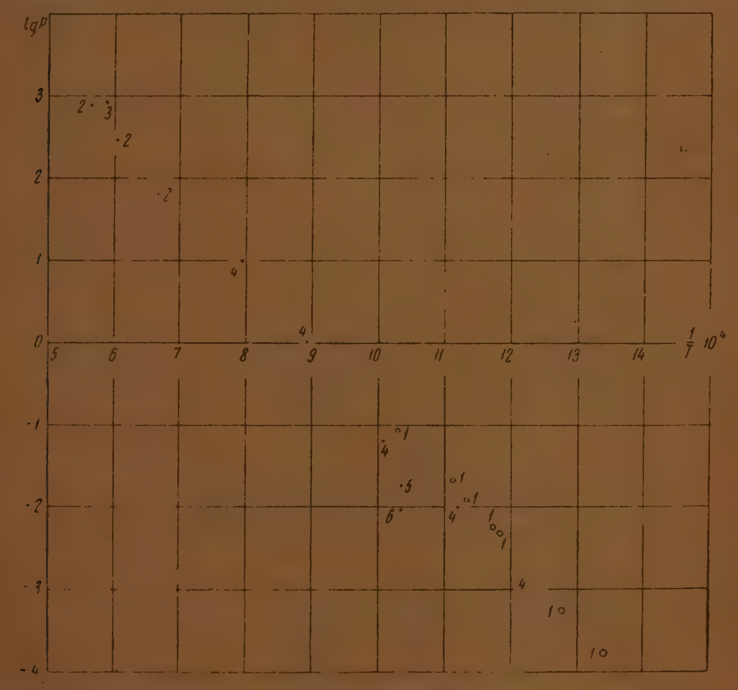


Рис. 4. Давление пара висмута: экспериментальные данные: *1* — наши данные, *2* — Руфф и Бергдаль, *3* — Гринвуд, *4* — Файзер (в том числе экстраполяция), *5* — Вебер и Плантенберг, *6* — Вебер и Кирш

оценку точности метода. Наши экспериментальные данные приведены в таблице на стр. 106.

На рис. 3 изображена зависимость количества испаряющегося за единицу времени (со всей поверхности металла) вещества и давления пара от температуры.

№ опыта	t (°C)	T	p мм Hg
1	470	743	0,000158
2	515	788	0,000521
3	575	848	0,00492
4	580	853	0,00502
5	610	883	0,01203
6	630	903	0,0204
7	705	978	0,0832

Для точки кипения висмута Гринвуд приводит температуру 1490° С, Руфф — Бергдаль 1420° С. Экстраполяция наших данных к атмосферному давлению дает точку кипения 1405° С. Теплота испарения висмута равна 38,61 $\frac{\text{кал}}{\text{г-атом}}$, тогда как из экстраполированных литературных значений получается величина 36,5 $\frac{\text{кал}}{\text{г-атом}}$.

Так как наши экспериментальные точки, характеризующие зависимость логарифма давления пара от обратной величины абсолютной температуры, удовлетворительно ложатся на прямую рис. 4, можно считать разработанный метод применимым к измерению давления пара индивидуальных веществ при высоких температурах с достаточной точностью.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина
Кафедра общей химии и кафедра физики
Москва

Поступила
11. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, Phys. Rev., **11**, 329, 1913.
2. Knudsen, Ann. d. Phys., **34**, 593, 1911.
3. Greenwood, ZS. phys. Chem., **76**, 484, 1911.
4. Ruff u. Bergdahl, ZS. an. Chem., **106**, 76, 1919.
5. Feiser, Met. u. Erz., **27**, 585, 1930.
6. Weber u. Kirsch, Phys. Rev., **57**, 1042, 1940.
7. Weber u. Plantenberg, Phys. Rev., **69**. 649, 1946.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

2. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АКТИВНЫМ УГЛЕМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова

I. ВВЕДЕНИЕ

В прежних работах этой серии [1, 2] было исследовано влияние характера пористости активных углей на адсорбцию поверхностно-активных веществ из водных растворов, приводящее к резкому снижению числа адсорбированных молекул с увеличением длины углеводородного радикала и к приблизительному постоянству предельно-адсорбируемого объема. Результаты исследования изотерм адсорбции из растворов были сопоставлены далее [3, 4] с результатами исследования изотерм адсорбции паров, а также теплот адсорбции и смачивания. Было найдено, что объем жидкого метилового спирта, адсорбированного из паров до начала капиллярной конденсации, близок к предельно-адсорбируемым объемам жирных спиртов и кислот из водных растворов. Эти наблюдения привели к выводу о плотном заполнении микропор исследованных углей молекулами адсорбирующихся из паров и из растворов веществ. В дальнейшем [5] была исследована адсорбция из растворов серией углей с разной степенью активирования, и было найдено, что по мере расширения пор происходит постепенный переход от эффекта ультрапористости к постоянству предельно-адсорбируемого объема и, далее, к явлениям, характерным для крупнопористых и непористых адсорбентов.

В основном в этих исследованиях были применены растворы ограниченно-растворимых в воде веществ. В случаях адсорбции смешивающихся с водою масляной и уксусной кислот было найдено, что адсорбция проходит через максимум, после чего начинает с дальнейшим ростом концентрации медленно падать, следуя приблизительно линейному закону. Максимум на изотермах адсорбции при высоких концентрациях отмечался в литературе неоднократно [6—14] и следует из определения адсорбции как избытка адсорбированного вещества в адсорбционном объеме по сравнению с его содержанием в равном объеме свободного равновесного раствора [13]. Киселевым и Щербаковой [2] было применено уравнение, связывающее определяемую адсорбцию x с полным содержанием адсорбированного вещества a в адсорбционном объеме v_a при концентрации c:

$$x = a - v_a \cdot c. \quad (1)$$

При плотном заполнении адсорбционного пространства угля (объема его микропор) v_a величина a достигает постоянного предельного значения, а x начинает с дальнейшим ростом c линейно падать, причем в этой области

$$v_a = -\frac{dx}{dc}, \quad (2)$$

если v_a не зависит от c.

Такой характер изотерм адсорбции, проходящих через максимум и падающих дальше с ростом концентрации, был найден и при вычислении адсорбции из зависимости поверхностного натяжения водных растворов спирта от концентрации (Гуггенгейм и Адам [13]) для границы раздела водный раствор — воздух, а также из зависимости адхезионного натяжения от концентрации для границы твердое тело — раствор (Бартелл и Беннер [14]). Последние авторы пользовались формулами, аналогичными (1), и нашли приблизительное постоянство a в широком интервале концентраций. К такому же выводу приводит обработка с помощью формулы (1) изотерм, вычисленных Гуггенгеймом и Адамом для поверхности водный раствор спирта — воздух.

Таким образом, отмеченный характер изотерм адсорбции смешивающихся с растворителем поверхностно-активных веществ (адсорбция проходит через максимум и затем падает приблизительно линейно) является одинаково типичным как для случая адсорбции твердыми телами, так и для адсорбции на жидких поверхностях. *

Семенченко в 1932 г. дал теорию такой изотермы для случая адсорбции из растворов на жидких поверхностях [15, 16], которая была проверена в его лаборатории измерениями поверхностного натяжения амальгам и расплавов [17, 18]. Исходя из принципа Больцмана и из условий плотного заполнения объема раствора и поверхностного слоя компонентами раствора, Семенченко получил формулу для изотермы адсорбции, содержащую линейно убывающий с концентрацией член.

Для концентрации адсорбируемого вещества в данном элементе адсорбционного объема c^{ω} Семенченко получил выражение

$$c^{\omega} = \frac{bc^{\alpha}}{1 + v_m (b-1) c^{\alpha}}, \tag{3}$$

где c^{α} — концентрация в равновесном растворе, v_m — молярный объем, а величина b связана с изменением потенциальной энергии ψ:

$$b = e^{-\frac{\psi^{\omega} - \psi^{\alpha} - (\psi_0^{\omega} - \psi_0^{\alpha})}{kT}} \tag{4}$$

(индекс 0 относится к растворителю) **. В дальнейшем Семенченко оценивал изменение потенциальной энергии с помощью представления об обобщенном моменте.

Мы можем получить аналогичную формулу для адсорбции на твердом теле. Рассмотрим адсорбцию на адсорбенте 1 из раствора поверхностно-активного вещества 3 в растворителе 2. Из условий равновесия веществ 2 и 3 в элементе объема поверхностного слоя ω и в свободном объеме раствора α и из условий вытеснения (Семенченко [16], Гуггенгейм и Адам [13]):

$$c_3^{\omega} v_3^{\omega} + c_2^{\omega} v_2^{\omega} = 1; \qquad c_3^{\alpha} v_3^{\alpha} + c_2^{\alpha} v_2^{\alpha} = 1, \tag{5}$$

мы получаем:

$$c_3^{\omega} = \frac{b' c_3^{\alpha}}{1 + (b' v_3^{\omega} - v_3^{\alpha}) c_3^{\alpha}}. \tag{6}$$

---

* Аналогичный случай имеет место и при адсорбции газов, но при достаточно высоких давлениях.

** Эту же формулу можно получить и термодинамическим путем из равенства химических потенциалов компонентов раствора в поверхностном слое и в объеме $\mu^{\omega} = \mu^{\alpha}$, причем $\mu = \mu^0(T) + RT \ln f \cdot c = \mu^0(T) + \psi + RT \ln c$, где $\mu^{\circ}(T)$ не зависит от положения молекулы, а f — абсолютный коэффициент активности, который можно выразить через потенциал ψ внешнего (например, гравитационного, электростатического и т. п.) и молекулярного поля, действующего в рассматриваемом элементе объема с концентрацией c.

десь

$$b' = \frac{v_3^{\alpha}}{v_3^{\omega}} \cdot b, \tag{7}$$

где

$$b = e^{-\frac{\psi_3^{\omega} - \psi_3^{\alpha} - (\psi_2^{\omega} - \psi_2^{\alpha})}{kT}}. \tag{8}$$

Для получения адсорбции x_3 мы должны вычислить интеграл в выражении:

$$x_3 = \int\limits_0^{v_a} c_3^{\omega} dv - c_3^{\alpha} v_a. \tag{9}$$

В общем случае вычисление интеграла требует знания распределения c_3^{ω} по объему v_a: кроме того, граница адсорбционного объема может также зависить от концентрации. Однако в некоторых частных случаях задача упрощается. В случае адсорбции на гладкой поверхности s адсорбционный объем пропорционален толщине поверхностного слоя $\delta (v_a = s\delta)$, которая при мономолекулярной адсорбции симметричных молекул постоянна, так что c_3^{ω} от нее не зависит. В случае адсорбции в тонких порах при отмеченном нами плотном их заполнении поверхностно-активным веществом, т. е. в области линейного падения изотермы за максимумом, мы также можем считать v_a и c_3^{ω} постоянными. В этих случаях

$$x_3 \cong (c_3^{\omega} - c_3^{\alpha})\, v_a, \tag{10}$$

и мы получаем следующее приближенное уравнение для изотермы адсорбции на твердом теле:

$$x_3 \cong \frac{v_a b' c_3^{\alpha}}{1 + (b' v_3^{\omega} - v^{\alpha})\, c^{\alpha}} - v_a c_3^{\alpha}. \tag{11}$$

Так как величины v_3^{ω} и v_3^{α} не могут сильно отличаться друг от друга, то

$$b' v_3^{\omega} - v_3^{\alpha} \doteq v_3 (b' - 1), \tag{12}$$

где v_3 — молярный объем чистого компонента 3 в жидком состоянии. Далее

$$b' \cong b \cong e^{\overline{Q}/RT}, \tag{13}$$

где Q — средняя молярная теплота адсорбции из раствора. Для сильно адсорбирующихся веществ b' составляет, вероятно, величину порядка 10^2, так что по сравнению с ней можно пренебречь единицей, и (11) принимает более простой вид:

$$x_3 \cong \frac{v_a b' c_3^{\alpha}}{1 + v_3^{\omega} b' c_3^{\alpha}} - v_a c_3^{\alpha}. \tag{14}$$

Эта формула вполне аналогична примененной Семенченко для случая адсорбции на поверхности жидкости, содержащей в показателе величины b' разность обобщенных моментов компонентов раствора. Формулы (14) и (13) справедливы при любом виде взаимодействия между молекулами компонентов системы. В общем случае b' зависит от концентрации

Сравнивая (14) с (1), мы видим, что полное содержание адсорбированного вещества в адсорбционном объеме v_a выражается формулой

$$a = \frac{v_a b' c^{\alpha}_{з}}{1 + v^{\omega}_{з} b' c^{\alpha}_{в}}. \qquad (15)$$

Эта величина с ростом c^{α} стремится к определенному пределу

$$a_{\infty} \simeq \left(\frac{v_a}{v^{\omega}_{з}}\right). \qquad (16)$$

Обратим теперь внимание на то, что в знаменателе первого члена (14) и (15) стоит произведение $b' v_3^{\omega}$. Очевидно, что чем оно больше, тем скорее при увеличении концентрации c_3^{ω} можно будет пренебречь в знаменателе единицей, и тогда изотерма адсорбции станет подчиняться простому уравнению

$$x_3 = \frac{v_a}{v^{\omega}_3} - v_a c^{\alpha}_{з}. \qquad (17)$$

Это уравнение должно быть очень близким к линейному, так как при достижении предельного значения a величина v_3^{ω} не может изменяться сколько-нибудь существенно.

Для величины концентрации, соответствующей максимуму адсорбции, Семенченко дал формулу

$$(c^{\alpha}_{з})_{x=x_{\max}} = \frac{\sqrt{b}-1}{v_3 b}, \qquad (18)$$

из которой для сильно адсорбирующихся веществ следует, что

$$(c^{\alpha}_3)_{x=x_{\max}} \sim \frac{1}{v_3 \sqrt{b}}, \qquad (19)$$

т. е. с ростом молярной теплоты адсорбции и молярного объема поверхностно-активного компонента максимум на изотерме адсорбции смещается в сторону меньших равновесных концентраций. Этот вывод можно легко проверить на опыте.

Полученные формулы могут найти и другие важные применения. Из (17) следует, что в области линейного падения адсорбции с ростом концентрации справедливо уравнение (2), т. е. можно определить величину адсорбционного пространства v_a. Вторая константа уравнения (17) позволяет определить v_3^{ω}, т. е. сделать некоторые выводы о состоянии вещества, адсорбированного из растворов.

В случае ограниченно-растворимых веществ член $v_a c_3^{\alpha}$ в (14) становится малым. В случае малорастворимых веществ им можно вообще пренебречь, так что величина x_3 практически совпадает с a_3 (1) и поэтому стремится к пределу. Формулы (16) и (17) показывают, что в этом случае мы можем оценить величину адсорбционного объема по формуле:

$$v_a \simeq a_{\infty} v^{\omega}_3 \simeq x_{\infty} v_3, \qquad (20)$$

применявшейся нами в прежних работах [1, 2].

В нашей лаборатории получен обширный экспериментальный материал, качественно подтверждающий сделанные выводы. В этой работе мы ограничимся приведением результатов исследования изотерм адсорбции представителей гомологического ряда жирных кислот и спиртов из водных растворов углем. Здесь мы как раз имеем случаи, когда $\overline{Q}$ много больше RT, и в гомологическом ряду $\overline{Q}$ и v_3 растут. По Семенченко [формула (19)] мы должны ожидать заметного смещения максимума на изо-

рмах адсорбции с ростом числа атомов углерода в адсорбирующихся мо-кулах в сторону меньших концентраций.

II. ОПЫТЫ

На основании изложенных соображений в настоящей работе мы сде-ли попытку исследовать более подробно адсорбцию из растворов актив-ым углем не только ограниченно-растворимых в воде веществ, но также веществ, смешивающихся с водой во всех отношениях. При этом мы при-нили более активный уголь из косточек урюка, промытый соляной ки-отой и водой до содержания золы в 0,66% *.

Опыты с эвакуированным углем и раствором уксусной кислоты пока-ли, что наличие воздуха практически не оказывает влияния на величины сорбции (рис. 5). Поэтому в остальных случаях уголь сушился в ваку-е крупными порциями, после чего сообщался с сухим воздухом и в та-м виде применялся для адсорбционных опытов.

Исследование изотерм адсорбции производилось для всех членов го-логического ряда нормальных жирных спиртов и кислот, начиная с тилового спирта и муравьиной кислоты и кончая малорастворимым в це гептиловым спиртом и каприловой кислотой, а также для ряда изо-рных веществ и веществ, содержащих разветвленные цепи и циклы. ія смешивающихся с водой веществ адсорбция измерялась в обширной ласти концентраций, вплоть до весьма концентрированных растворов, случае же ограниченно-растворимых веществ измерения производились лоть до концентраций, составляющих 80—90% от концентраций насы-нных растворов. Концентрации измерялись, как и ранее, с помощью терферометра Цейсса. Вычисление адсорбции велось по обычной фор-ле:

$$x_3 \simeq \frac{v_0}{m_1}(c_3^0 - c_3^\alpha) = \frac{1}{m_1}(n_3^0 - v_0 c_3^\alpha), \tag{21}$$

е v_0 — объем залитого раствора с объемной концентрацией c_3^0, а m_1 — веска адсорбента. В некоторых опытах мы измеряли отдельно полное личество вводимого в ампулу вещества 3, n_3^0. Киселевым и Щербако-й было отмечено [2], что строгим выражением для определения x_3, со-ветствующим $\Gamma_3^{(v)}$ Гуггенгейма и Адама [13], является формула:

$$x_3 = \frac{v_0}{m_1}(c_3^0 - c_3^\alpha) - \frac{\Delta v}{m_1}\cdot c_3^\alpha, \tag{22}$$

е Δv есть изменение объема раствора, вызванное адсорбцией. При малых величиной поправочного члена можно пренебречь. Повидимому, она велика и во всем исследованном нами интервале концентраций **.

Приближенная формула (21) удобна для обработки измерений, так как личина $\frac{v_0}{m_1}(c_3^0 - c_3^\alpha)$ не зависит от отношения $\frac{v_0}{m_1}$, потому что в рогой формуле (22) величины x_3 и $\frac{\Delta v}{m_1} c_3^\alpha$ от него не зависят. Величина

* **Уголь № 4 в изученной ранее серии [5].**

** Измерения теплот адсорбции паров показывают [3, 4], что сильного сжатия жно ожидать лишь в объеме порядка 10% от v_a. При $v_a \cong 0{,}5$ см³/г и изменении объе-до 20%, $\frac{\Delta v}{m_1} = 0{,}1\cdot 0{,}2\cdot 0{,}5 = 0{,}01$ см³/г, что при наибольшем значении $c_3^\alpha \cong 10\ \frac{\text{мМ}}{\text{г}}$ иводит к величине поправочного члена в 0,1 мМ/г, что все еще меньше 10% от x_3 и этом значении c_3^α. Общее выражение для относительной величины поправочного ена будет дано в следующей работе; оно имеет вид $\frac{\Delta v}{v_0}\cdot\frac{c_3^\alpha c_3^0}{1 - c_3^\alpha / c_3^0}$.

x_3 (или $\Gamma_3^{(v)}$) обладает тем преимуществом, что непосредственно приводи к полному содержанию a в адсорбционном объеме, представляющему ин терес для теории.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1) Адсорбция ограниченно-растворимых нормальных жирных кисло и спиртов

В области малых концентраций адсорбция кислот и спиртов увеличи вается с ростом числа углеродных атомов в молекуле в соответствии

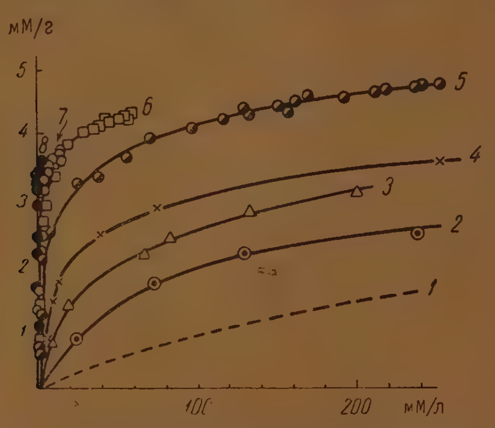


Рис. 1. Изотермы адсорбции нормальных жирных кислот из водных растворов косточковым углем в области малых концентраций: 1 — муравьиной, 2 — уксусной, 3 — пропионовой, 4 — масляной, 5 — валериановой, 6 — капроновой, 7 — гептиловой и 8 — каприловой

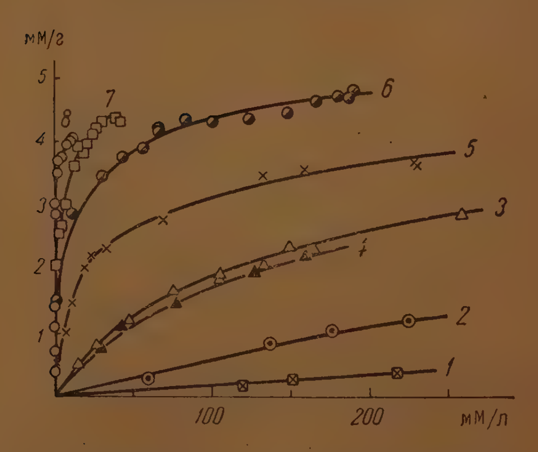


Рис. 2. Изотермы адсорбции жирных спиртов из водных растворов косточковым углем в области малых концентраций: 1 — метилового, 2 — этилового, 3 — норм. пропилового, 4 — изопропилового, 5 — норм. бутилового, 6 — норм. амилового, 7 — норм. гексилового и 8 — норм. гептилового

прямым рядом Траубе» (рис. 1 и 2). В случае веществ, ограниченно растворимых в воде, адсорбция стремится с дальнейшим ростом концентрации к пределу (рис. 3 и 4). * Приведенные в табл. 1 данные показывают, что величины предельно-адсорбированных количеств (мМ/г) уменьшаются с ростом числа углеродных атомов в молекуле (последовательность, со-

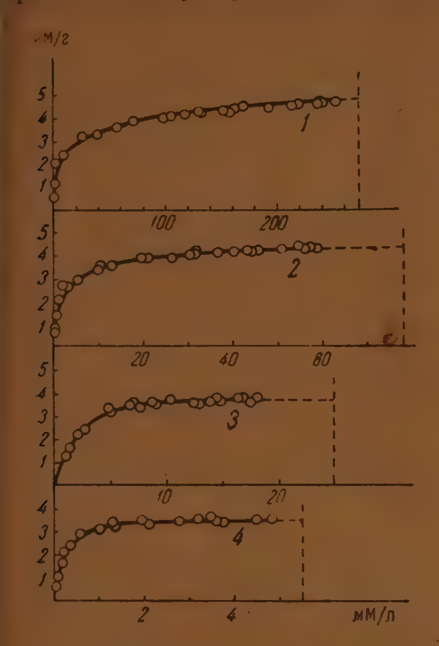


Рис. 3. Изотермы адсорбции ограниченно-растворимых нормальных жирных кислот из водных растворов косточковым углем: 1 — валериановой, 2 — капроновой, 3 — гептиловой и 4 — каприловой. Вертикальный пунктир соответствует насыщенному раствору.

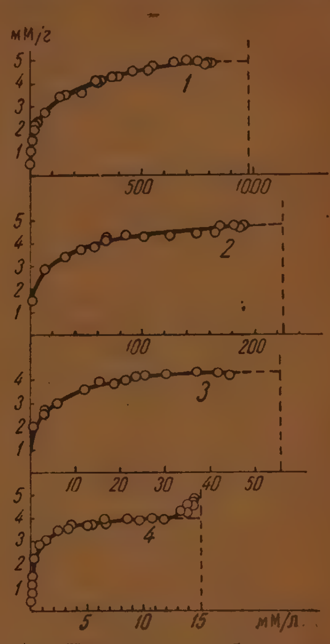


Рис. 4. Изотермы адсорбции ограниченно-растворимых нормальных жирных спиртов из водных растворов косточковым углем: 1 — бутилового, 2 — амилового, 3 — гексилового и 4 — гептилового. Вертикальный пунктир соответствует насыщенному раствору.

ответствующая «обратному ряду Траубе»), в то время как предельно адсорбированные объемы (см³/г), вычисляемые по (20), близки к постоянству [5].

Таким образом, для этого угля выполняется найденное нами ранее правило приблизительного постоянства предельно-адсорбируемого объема сильно адсорбирующихся из водных растворов нормальных кислот и спиртов.

Величина этого объема составляет около 0,54 см³/г и представляет, в основном, объем микропор этого угля. Изотерма сорбции паров метилового спирта этим углем имеет обычный для такого типа углей вид [3, 4, 20]. В точке начала сорбционного гистерезиса объем адсорбированного из паров жидкого метилового спирта составлет 0,53 см³/г; эта величина, как и для других изученных ранее углей этого типа [3, 4], также близка к объему микропор.

* В настоящее время нами разработан метод измерения адсорбции из раствора вплоть до концентрации, соответствующей насыщению. На рис. 4 приведены полученные результаты для гептилового спирта. Пунктирная кривая соответствует экстраполяции изотермы от точки перегиба. Дальнейший подъем кривой соответствует найденному нами эффекту капиллярного расслаивания, которое описано в отдельном сообщении [19].

Таблица 1

Величины предельной адсорбции ограниченно-растворимых нормальных жирных кислот и спиртов из водных растворов косточковым углем

Адсорбируемое вещество	x_∞ $\left(\frac{\text{мМ}}{\text{г}}\right)$	$x_\infty \cdot v_m$ a) $\left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}}\right)$	a_∞ b) $\left(\frac{\text{мМ}}{\text{г}}\right)$	$a_\infty \cdot v_m$ a) $\left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}}\right)$
Кислоты:				
Валериановая	$4{,}7_5$	0,52	$4{,}9_0$	0,53
Капроновая	$4{,}3_5$	0,54	$4{,}4_5$	0,55
Гептиловая	$3{,}6_5$	0,52	$3{,}6_5$	0,52
Каприловая	$3{,}4_5$	0,55	$3{,}4_5$	0,55
Среднее	—	—	—	0,54
Спирты:				
Бутиловый	$5{,}0_5$	0,46	$5{,}5_0$	0,50
Амиловый	$4{,}8_0$	0,52	$5{,}0_3$	0,53
Гексиловый	$4{,}4_0$	0,55	$4{,}4_5$	0,55
Гептиловый	$4{,}0_0$	0,57	$4{,}0_0$	0,57
Среднее	—	—	—	0,54

а) v_m — миллимолярный объем чистого адсорбируемого вещества в жидком состоянии при 20° С;

б) a_∞ вычислялось из x_∞ по (1), принимая $v_a = 0{,}54$, что следовало из данных для малорастворимых веществ, для которых $x_\infty \cong a_\infty$.

2) Адсорбция неограниченно-растворимых в воде жирных кислот и спиртов

Во всех случаях адсорбции низкомолекулярных неограниченно-растворимых в воде членов тех же гомологических рядов были получены изотермы, проходящие через максимум (рис. 5 и 6). В области больших концентраций для всех веществ, содержащих больше одного углеродного атома в молекуле, в пределах точности определений величины x_3 по (21), в особенности для пропилового спирта и масляной кислоты, нами было найдено близкое к линейному уменьшение адсорбции x с ростом концентрации. Как видно из рисунков, максимум адсорбции смещается в область меньших концентраций с ростом углеводородного радикала в соответствии с требованием теории (19) (рост v_3 и Q). Приблизительные значения концентраций, соответствующих максимумам, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения концентраций, соответствующих максимуму на изотермах адсорбции смешивающихся с водою спиртов и кислот

Адсорбируемые кислоты	мМ/л	Адсорбируемые спирты	мМ/л
Уксусная	2 500	Этиловый	3 300
Пропионовая	2 000	Пропиловый	1 800
Масляная	1 300		

Полученные результаты качественно подтверждают приведенные во введении теоретические представления об общем виде изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ в широкой области концентраций *.

Абсолютные величины наклонов линейно падающих ветвей этих изотерм приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что они увеличиваются с ростом числа углеродных атомов в адсорбирующихся молекулах, приближаясь к объему, заполняемому более высокомолекулярными, ограниченно-растворимыми веществами (табл. 1), и для пропиловых спиртов и масляной кислоты они становятся практически ему равными.

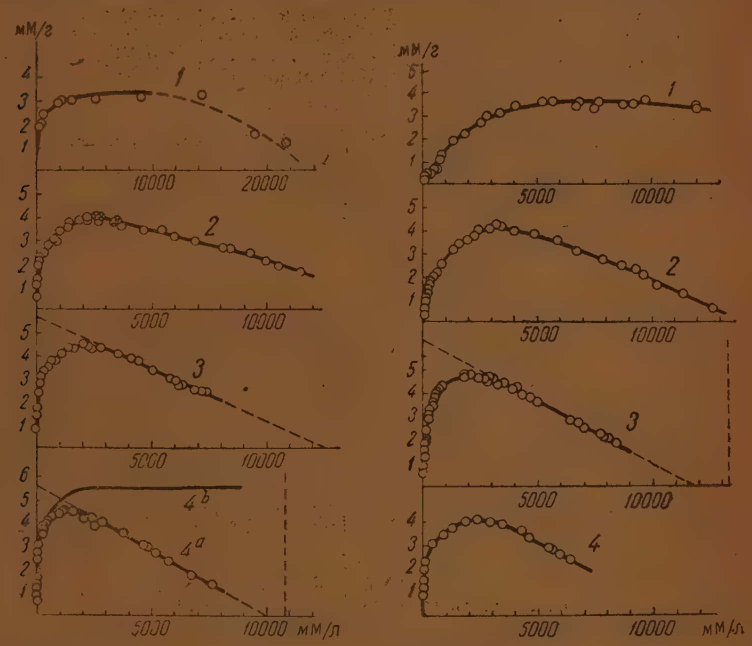


Рис. 5. Изотермы адсорбции низших жирных кислот из водных растворов косточковым углем: 1 — муравьиной, 2 — уксусной (⊕ соответствуют эвакуированным углю и раствору), 3 — пропионовой, 4^a — масляной. Кривая 4^b соответствует изотерме полного содержания масляной кислоты в адсорбционном объеме a. Вертикальный пунктир соответствует концентрации чистой масляной кислоты

Рис. 6. Изотермы адсорбции низших жирных спиртов из растворов косточковым углем: 1 — метилового, 2 — этилового, 3 — норм. пропилового и 4 — изопропилового. Вертикальный пунктир соответствует концентрации чистого нормального пропилового спирта.

Меньшие величины $\frac{\partial x}{\partial c}$ для низших кислот и спиртов, повидимому, связаны с тем, что при изученных концентрациях молекулы этих веществ не заполняют плотно всего объема микропор этого относительно широкопористого [5] угля, так что для них $v_a < v_{\text{микро}}$, по крайней мере, в исследованной области. Оставшийся свободным объем микропор занят в этих случаях равновесным раствором даже при больших концентрациях, так как благодаря большому количеству полярных групп

* Сопоставление с результатами непосредственных измерений теплот адсорбции, которые проводятся в нашей лаборатории, будет сделано отдельно.

Таблица 3

Величины $-\frac{\partial x}{\partial c}$ в области линейного падения изотерм адсорбции для смешивающихся с водою жирных кислот и спиртов

Кислоты	$-\frac{\partial x}{\partial c}\left(\frac{см^3}{г}\right)$	Спирты	$-\frac{\partial x}{\partial c}\left(\frac{см^3}{г}\right)$
Уксусная	(0,3)	Этиловый	(0,4)
Пропионовая	0,46	Норм. пропиловый	0,53
Масляная	0,55	Изопропиловый	0,53

— COOH или — OH, входящих в микропоры в случае адсорбции коротких молекул кислот и спиртов, обладающих меньшей энергией адсорбции, стремление к вытеснению воды ослабевает.

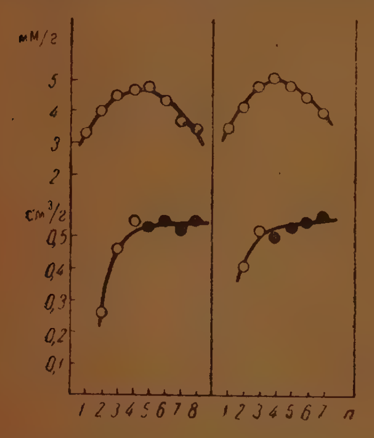


Рис. 7. Зависимость максимальной адсорбции косточковым углем (мМ/г, верхняя часть) и адсорбированного объема (см³/г, нижняя часть) от числа углеродных атомов в молекуле. Слева кислоты, справа — спирты. Светлые кружочки в нижней части рисунка представляют результаты расчета по уравнению (2) (смешивающиеся с водой вещества), черные кружочки — результаты расчета по уравнению (20).

Эти результаты представлены графически на рис. 7. В верхней части показана зависимость максимальной адсорбции x от числа углеродных атомов в адсорбирующихся молекулах, в нижней — то же для величин объемов: $v_a \cong -\frac{\partial x}{\partial c}$ (для низших членов ряда) и $v_a \cong a_\infty v_m$ (для ограниченно-растворимых членов ряда).

Из линейной ветви изотерм можно вычислить также величины v_3^ω (табл. 4).

Таблица показывает, что эти величины близки к значениям молярных объемов жирных кислот и спиртов в жидком состоянии при обычных условиях. Делать дальнейшие заключения из этого сопоставления нельзя, так как для этого потребовался бы учет поправочного члена в формуле (22). В этом отношении весьма важное значение имели бы независимые определения плотности вещества в адсорбционном объеме.

Нами указывалось ранее [1—5], что нормальные активные угли, применяемые для сорбции паров, обладают тремя группами пор: весьма тонкими микропорами, в основном соответствующими адсорбционному пространству угля, более крупными порами, заполняемыми в процессе капиллярной конденсации при адсорбции паров метилового спирта, и, наконец, весьма большими отверстиями и полостями, заполняемыми при смачивании и не играющими существенной роли для сорбции паров даже при весьма высоких относительных давлениях. Последняя группа пор не

Таблица 4

Величины молярных объемов кислот и спиртов, вычисленные из линейных ветвей изотерм адсорбции $v_з^{\omega}$ и из плотности нормальных жидкостей при 20° С v_m (см³/моль)

Кислоты	$v_з^{\omega}$	v_m	Спирты	$v_з^{\omega}$	v_m
Уксусная	54	57,1	Этиловый . . .	69	58,4
Пропионовая . .	81	74,4	Норм. пропиловый . . .	85	75
Масляная	99	92			

представляет интереса при исследованиях адсорбционных равновесий.

Между первой и второй группой пор в активных углях рассматриваемого типа, повидимому, существует достаточно резкая граница, на что указывают следующие факты: 1) найденный нами ранее [3, 4] и отмеченный недавно [20] сорбционный гистерезис с резким спаданием десорбционной ветви у его начала, где изотерма адсорбции поднимается очень слабо; 2) резкое уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции при переходе к области капиллярной конденсации в более крупных порах [3, 4, 21]; 3) значительно меньшая величина поверхности пленки, на которой начинается капиллярная конденсация [22], по сравнению с возможной поверхностью угля, что указывает на заполнение микропор до начала капиллярной конденсации.

Поэтому для таких углей мы наблюдаем приблизительное постоянство предельно-адсорбируемого объема сильно адсорбирующихся нормальных кислот и спиртов и близость этого объема к объему адсорбированного из паров метилового спирта в точке начала гистерезиса, где имеет место достаточно резкий переход к капиллярной конденсации. В случае низших членов ряда нормальных кислот и спиртов благодаря меньшим энергиям адсорбции по отношению к углю в процессе адсорбции из растворов заполняются меньшие объемы. При весьма высоких концентрациях мы можем ожидать в этих случаях роста v_a, вплоть до объемов, заполняемых в процессе сорбции паров при высоких относительных упругостях пара, т. е. в области капиллярной конденсации *.

В случае масляной кислоты продолжение линейной части изотермы пересекает ось абсцисс вблизи концентрации, соответствующей чистому адсорбируемому веществу $\left(c_з^{\alpha} = \frac{1}{v_m}\right)$. Весьма вероятно, что в этой области падение изотерм адсорбции замедляется, и изотермы асимптотически приближаются к нулю при $c_з^{\alpha} = \frac{1}{v_m}$. Это соответствовало бы некоторому росту величин a, т. е. заполнению более крупных пор, или более плотной упаковке молекул адсорбируемого вещества.

Более подробных и определенных выводов в этом направлении сделать еще нельзя, так как экспериментальная работа в области высоких концентраций связана с большими трудностями, и формула (21) становится неточной.

---

* В связи с этим представляет большой интерес исследование адсорбции из растворов ограниченно-растворимых веществ вблизи насыщения, где возможно заполнение крупных пор в результате капиллярного расслаивания растворов, аналогично капиллярной конденсации паров [19].

3) Адсорбция изомерных веществ и веществ циклического строения

На рис. 8 и в табл. 5 и 6 приведены результаты исследования ряда других веществ. Разветвление углеводородной цепи и наличие углеводородного кольца уменьшает степень заполнения микропор. При этом,

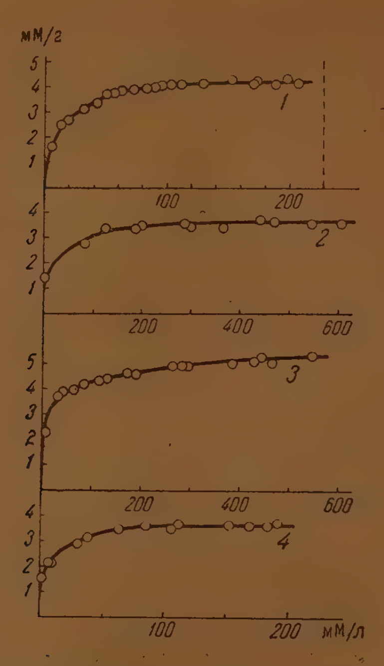


Рис. 8. Изотермы адсорбции косточковым углем из водных растворов спиртов различного строения: *1* — изобутил-карбинол, *2* — диметилэтилкарбинол, *3* — фенол и *4* — циклогексанол

Таблица 5

Влияние изомеризации молекул спирта с пятью углеродными атомами на величины предельной адсорбции (ограниченно-растворимые в воде вещества)

Адсорбируемое вещество: Название	Адсорбируемое вещество: Химическая формула	x_∞ $\frac{мМ}{г}$	$x_\infty \cdot v_m$ $\frac{см^3}{г}$
Норм. первичный амиловый спирт	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$4{,}8_0$	0,52
Изобутилкарбинол	$(CH_3)_2>CH-CH_2-CH_2OH$	$4{,}2_5$	0,46
Диметил-этил-карбинол	$(CH_3)(CH_3)(CH_3-CH_2)C-OH$	3,6	0,39

ак же как и для ранее изученного березового угля [2], плоские молекулы фенола способны заполнить объем микропор наиболее плотно; искривленным и гидрированным молекулам циклогексанола соответствует меньший предельно-адсорбируемый объем.

Таблица 6

Влияние циклов в молекуле спирта с шестью углеродными атомами на величины предельной адсорбции (ограниченно-растворимые в воде вещества)

Адсорбируемое вещество	x_∞ $\left(\frac{мМ}{г}\right)$	$x_\infty \cdot v_m$ $\left(\frac{см^3}{г}\right)$
Норм. первичный гексиловый спирт	4,4	0,55
Фенол	$5,2_5$	0,47
Циклогексанол	3,6	0,38

IV. ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен общий вид изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов в слабоадсорбирующемся растворителе. Показано, что в случае адсорбции на твердой поверхности справедливо уравнение изотермы, выведенное Семенченко и примененное им для адсорбции на жидких поверхностях.

2. Определены изотермы адсорбции косточковым углем из водных растворов в широкой области концентраций всех нормальных жирных кислот от муравьиной до каприловой, всех нормальных жирных спиртов от метилового до гептилового, а также двух изомерных жирных спиртов, циклического спирта и фенола.

3. Адсорбция этим углем ограничено-растворимых в воде кислот и спиртов нормального строения следует правилу постоянства предельно-адсорбированных объемов.

4. Адсорбция смешивающихся с водою кислот и спиртов с ростом концентрации проходит через максимум и далее уменьшается приблизительно линейно.

5. Наклоны этих линейно падающих ветвей изотерм, связанные с величиной адсорбционного объема, приближаются к объему микропор исследованного угля.

6. В соответствии с теорией Семенченко положение максимума на изотермах адсорбции с ростом числа углеродных атомов в адсорбирующихся молекулах смещается в область меньших концентраций.

7. Максимальная адсорбция (избыток) растворенных кислот и спиртов с ростом числа углеродных атомов проходит через максимум, в то время как полный объем адсорбируемого вещества в микропорах угля достигает предельного значения.

8. Разветвление и циклизация адсорбирующихся молекул снижают степень заполнения ими микропор исследованного угля.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. А. В. Фросту за внимательное отношение к этой работе.

Московский государственный университет
Лаборатория адсорбции
Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
14. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **45**, 257, 1944.
2. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Acta Physico-chimica URSS, **21**, 539, 1946; Сборник работ по физ. химии, 1947.
3. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310, 1945.
4. А. В. Киселев, В. П. Древинг, В. А. Некрасова, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Ученые записки МГУ, вып. 95, отд. физ. ст. **132**, 1946.
5. О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **54**, 141, 1946.
6. A. M. Williams, Medd. Nobelinst., **2**, 525, 1913.
7. B. Gustafson, Z. physik. Chem., **91**, 385, 1916.
8. D. Schmidt-Walter, Kolloid. Z., **14**, 242, 1914.
9. M. Dobine, C. R., **205**, 1388, 1937.
10. F. E. Bartell, G. H. Scheffler, C. K. Sloan, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2501, 1931.
11. F. E. Bartell, G. H. Scheffler, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2507, 1931.
12. F. G. Tryhorn, W. F. Wyatt, Trans. Farad. Soc., **22**, 134, 1926.
13. E. A. Guggenheim, N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. (London), A **139**, 218, 1933.
14. F. E. Bartell, F. G. Benner, J. Phys. Chem., **46**, 846, 1942.
15. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **3**, 285, 1932; Kolloid Z., **60**, 177, 1932.
16. В. К. Семенченко, Успехи хим., **3**, 710, 1934.
17. В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, Е. Е. Шварева, Журн. физ. хим. 8, 364, 1936; Acta Physico-chimica URSS, **5**, 181, 1936.
18. В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова, Ученые записки МГУ, вып. 75, (2), 99, 1945.
19. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, № 3, 1947.
20. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2182, 1945.
21. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh), **37**, 161, 1916—1917.
22. А. В. Киселев, Усп. хим. **14**, 367, 1945.

ФЛОТИРУЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ФЛОТАЦИОННОЕ СООТВЕТСТВИЕ

З. В. Волкова

На основе установленных нами закономерностей образования флотационного агрегата и закономерностей статистического характера, регулирующих процесс перехода частиц флотируемого твердого тела в пену, нами предложен метод расчета 1) вероятности минерализации пузырька воздуха любого размера, 2) коэффициента перехода частиц твердого тела в пену при данном распределении пузырьков по объему, 3) минимального расхода воздуха для флотации данного твердого тела, 4) коэффициента использования воздуха, 5) кинетики выделения частиц твердого тела в пену, 6) влияния на нее состава пульпы, 7) зависимости содержания выделяемого твердого тела в концентрате от его выхода [1].

Нами разработан также метод оценки флотируемости твердых тел по кривым вероятности минерализации пузырьков. Флотируемость твердых тел можно регулировать изменением процесса пенообразования в пульпе. Оптимальные условия флотации достигаются при флотационном соответствии кривой распределения пузырьков по объему распределению частиц по размеру. Исследование пенно-флотационного процесса в условиях флотационного соответствия и при отсутствии его для различных кривых распределения тверых тел по размерам может дать возможность выяснить связь дисперсности с флотируемостью, многократно подвергавшуюся обсуждению в работах по теории флотации.

1. Флотационное соответствие

Для расчета вероятности минерализации пузырька воздуха радиуса R_i нами предложена формула

$$\gamma_{li} = \frac{a_k}{\rho_k \int\limits_0^{b_k} b^3 F_k(b)\, db} \; \frac{1}{\sum\limits_1^n \dfrac{a_i}{\rho_i \int\limits_0^{b_i} b^3 F_i(b)\, db}} \; \frac{\pi R_i [u_i + u_p]}{\left[v_l + v_g + \dfrac{1}{\rho}\right]} \sin^2 \varphi_k \int\limits_{b_{mi}}^{b_{ki}} F_k(b)\, db, \quad (1)$$

где a_k — весовое содержание выделяемого твердого тела в смеси, ρ_k — его плотность, b_k — размер максимальной частицы и $F_k(b)$ — функция распределения частиц по размеру, a_i, ρ_i, b_i $F_i(b)$ — те же значения для всех n компонентов смеси, v_l — содержание воды и v_g — воздуха на 1 г твердого в пульпе, u_i — усредненная скорость подъема пузырьков воздуха, находящихся на различных стадиях процесса минерализации, ρ_k — угол улавливания частиц твердого тела пузырьком воздуха, возрастающий при уменьшении времени индукции пузырька, $(b_{ki} - b_{mi})$ — интервал размеров пузырьков, прилипающих к пузырьку данного объема, увеличивающийся с возрастанием предельного угла прилипания $\alpha_k = [\theta - \gamma]$, где θ — угол смачивания поверхности твердого тела водой и γ — угол, зависящий от формы его частиц.

Вероятность минерализации пузырьков η_t является функцией их размера V. Эта функция достигает максимума для некоторого значения объема пузырьков и уменьшается до нуля для объема V_q максимального минерализующегося пузырька. Чем выше значения этой функции для всех объемов пузырьков — V и чем шире интервал объемов пузырьков от 0 до V_q охватывается ею, тем выше флотируемость твердого тела.

Пенно-флотационный процесс можно регулировать, изменяя характер пенообразования в пульпе. Оптимальные условия его достигаются при флотационном соответствии распределения пузырьков по объему распределению частиц по размеру.

Ранее нами [1] был предложен графический метод определения кривой соответствия распределения пузырьков размерам частиц. Значительно проще кривая соответствия может быть рассчитана следующим методом.

Весовое содержание частиц размера b в порошке твердого тела с функцией распределения $F_k(b)$ равно

$$W_p = \frac{b_s^3 F_k(b_s)\, db}{\int\limits_0^{b_k} b^3 F_k(b)\, db}. \tag{2}$$

Средний объем пузырьков $V_s/2$, флотирующих частицы размера от b_s до $b_s + \Delta b_s$ определяется по кривой зависимости максимальных объемов пузырьков от размера частиц при данном предельном угле прилипания; максимальный объем V_s находится для размера частицы $b + \Delta b_s$.

Тогда содержание пузырьков интервала объемов от 0 до V_s равно

$$W_{[0-V_s]} = \frac{[b_s^3 F_k(b_s)\, db]/V_s}{\sum\limits_1^m [b_i^3 F_k(b_i)\, db]/V_i}, \tag{3}$$

где m — число интервалов размеров частиц.

По формуле (3) можно определить содержание пузырьков интервалов объема $(0 - V_1)$, $(0 - V_2), \ldots, (0 - V_m)$, частично перекрывающих друг друга.

Для нахождения содержания пузырьков воздуха W_{vr} объема от V до $V + \Delta V$ суммируется содержание пузырьков этого объема в интервалах от $(0 - V_t)$ до последнего от $(0 - V_m)$, причем номер первого интервала суммы — t определяется условием:

$$r\Delta V = V_t. \tag{4}$$

Тогда значение W_{vr} может быть вычислено по формуле:

$$W_{vr} = F_{vr}(V)\, dV = \frac{\sum\limits_t^m [b_i^3 F_k(b_i)\, db]/V_i^2}{\sum\limits_1^m [b_i^3 F(b_i)\, db]/V_i} \Delta V, \tag{5}$$

позволяющей весьма просто рассчитать кривую распределения пузырьков воздуха по объему F_v, соответствующую кривой распределения частиц твердого тела по размерам $F(b)$.

2. Флотационное соответствие и интенсивность перехода частиц твердого тела в пену

Влияние флотационного соответствия на процесс сепарации твердых тел можно исследовать расчетом коэффициентов перехода в пену частиц

тируемого тела в условиях флотационного соответствия и в отсутствие

Кривая распределения пузырьков воздуха, соответствующая раз-ам частиц барита, кривая распределения которого приведена в на-. предыдущих работах, вычислена при значении предельного угла липания $\alpha_k = 40°$ и содержании барита в смеси барит-кварц $a_k = 20\%$ ивая *1*, рис. 1). Не меняя характера функции распределения пузырь- воздуха по объему $F_v\,(V)$, удвоением величины интервалов объемов считаны кривые распределения *II*, *III* и *IV* рис. 1.

Для кривых распределения, полученных таким образом, остается по-инным отношение

$$\frac{q}{p} = \frac{\int\limits_0^{V_q} V F_v(V)\,dV}{\int\limits_0^{V_0} V F_v(V)\,dV} \cdot \frac{1}{\int\limits_0^{V_q} F_v(V)\,dV}, \qquad (6)$$

q — коэффициент использования воздуха (V_q — объем максимального ерализующегося и V_0 — максимального образующегося в пульпе пу-ька) и p — отношение числа минерализующихся пузырьков к общему лу образующихся в пульпе.

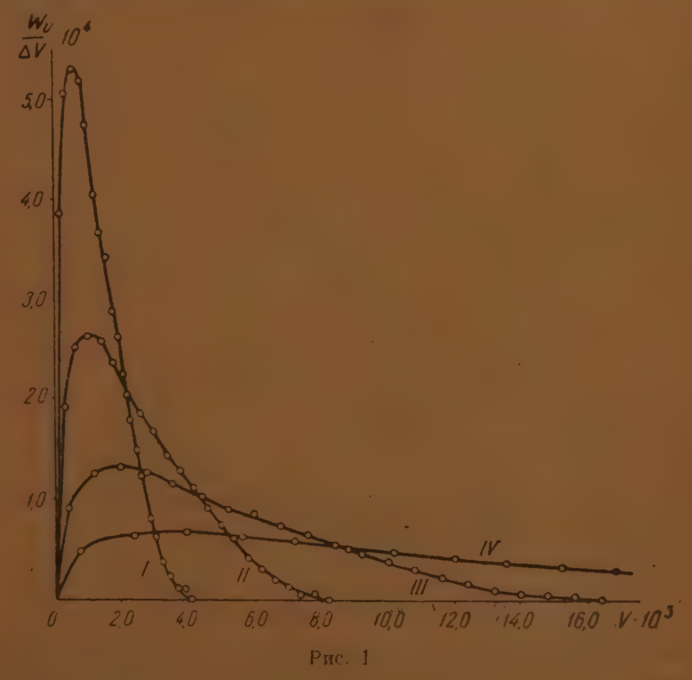


Рис. 1

Кривая зависимости q от p для кривых распределения рис. 1 приво-ся на рис. 2.

Для расчета коэффициентов перехода частиц барита в пену при раз-ных кривых распределения пузырьков воздуха по объему полагаем, все факторы, определяющие флотируемость его, остаются неизмен-ми, содержание воды v_l и воздуха v_g на 1 г твердого вещества также изменны во всех случаях.

Тогда при коэффициенте использования воздуха q коэффициент пе-
рехода частиц флотируемого твердого тела в пену равен

$$\eta = q\nu_l \int\limits_0^{V_q} \eta_i(V) F_v(V)\, dV \Bigg/ \int\limits_0^{V_q} V F_v(V)\, dV. \qquad (7$$

Таблица 1

F_v	p %	%	η
I кривая . .	100	100	0,0775
II » . .	76,20	52,50	0,0219
III » . .	44,98	17,50	0,00542
IV » . .	21,78	4,50	0,00123

В табл. 1 приводятся значения q и коэффициентов перехода в пену ча-
стиц барита η, при содержании воды $\nu_l = 4$ см³ и воздуха $\nu_g = 1$ см
на 1 г твердого вещества в пульпе. Расчет выполнен для кривых распре-
деления пузырьков воздуха по объему *I*, *II*, *III* и *IV* рис. 1.

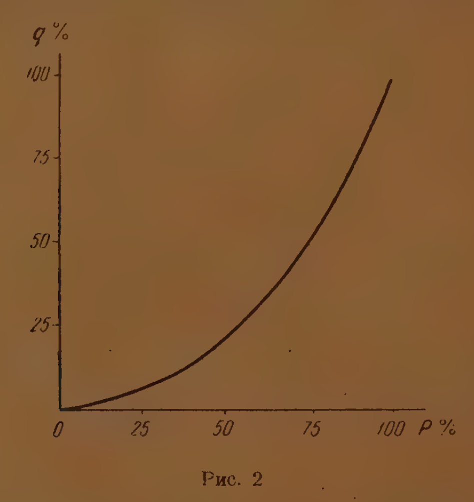


Рис. 2

По предложенному нами [1] ранее уравнению кинетики перехода ча-
стиц флотируемого твердого тела в пену:

$$[1 - j_k]\frac{N / N_k}{[1 - N / N_k]} + j_k \ln \frac{1}{[1 - N / N_k]} = \eta t, \qquad (8$$

рассчитан выход частиц барита N/N_k 100% в зависимости от времени t
Начальное содержание частиц барита $j_k = 0{,}22$ в смеси барит-кварц пр
весовом содержании его $a_k = 20\%$ [1].

На рис. 3 построены кривые зависимости выхода барита в пульпе от вре-
мени для кривых распределения пузырьков по объему *I*, *II*, *III*, *IV* рис. 1
Интенсивность перехода в пену резко падает при удалении от услови
флотационного соответствия: радиус наибольшего пузырька *IV* криво
распределения всего в два раза превышает радиус максимального пузырь
ка кривой *I*.

Повышение интенсивности процесса флотации при отсутствии флотационного соответствия может итти двумя путями: 1) увеличением содержания воздуха в пульпе $v_g = z$ см³ на 1 г твердого вещества и 2) увеличением его расхода.

При установившемся режиме работы флотационного аппарата коэффициент перехода частиц флотируемого тела в пену пропорционален значению

$$\mu = \frac{z}{[Z + y + 1/\rho]}, \tag{9}$$

где $y = v_l$ см³ и ρ — средняя плотность твердых тел в пульпе.

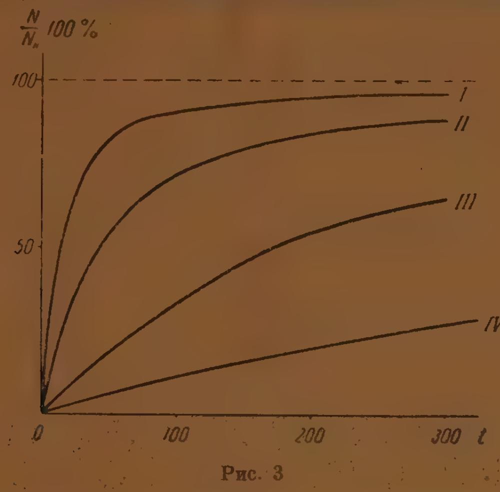


Рис. 3

Если увеличивать z — насыщение пульпы воздухом при неизменном y — содержании воды (см³ на 1 г минералов), то предельное увеличение коэффициента перехода частиц твердого тела в пену μ_0 равно

$$\mu_0 = \lim_{z \to \infty} \frac{z[1 + z + 1/\rho]}{[z + y + 1/\rho]} = [1 + y + 1/\rho]. \tag{10}$$

При отношении твердого к жидкому в пульпе 1 : 3 максимальное увеличение коэффициента η, полученное при $z = \infty$, не может превысить значения $\mu_0 = 4$ при отношении 1 : 4, $\mu_0 = 5$ и т. д.

Рост насыщения пульпы воздухом может повысить сравнительно незначительно интенсивность перехода частиц флотируемого твердого тела в пену, так как при этом растет разбавление пульпы.

Второй путь повышения интенсивности процесса перехода частиц твердого тела в пену сводится к повышению расхода воздуха. Рост расхода воздуха может быть достигнут повышением интенсивности перемешивания, ускорением выноса нижних слоев пульпы в верхние. Для достижения той же интенсивности флотационного процесса при распределении пузырьков по объему, определяемом кривыми *II*, *III* и *IV* рис. 1, как и при флотационном соответствии, расход воздуха должен был бы увеличиться соответственно в 3,54; 14,10 и 62,87 раза.

Ввиду того что образование минерализованных пузырьков протекает с некоторой конечной скоростью, второй метод повышения интенсивности пенно-флотационного процесса представляется эффективным при сравнительно незначительном удалении кривой распределения пузырьков воздуха по объему от кривой соответствия.

3. Флотируемость и дисперсность

Как нами [1] показано было ранее, повышение дисперсности порошк вызывает рост его флотируемости из-за расширения интервала возмож ных для прилипания значений углов формы частиц.

Представляет интерес исследование влияния дисперсности на пенно флотационный процесс, вызванного ростом содержания высокодиспер ных фракций.

Расчет коэффициентов перехода в пену частиц барита выполнен в преды дущем разделе этой работы для интервала размеров частиц от 0 до 360 μ Если подвергнуть этот порошок дроблению до уменьшения вдвое размер максимальной частицы, то содержание тонкодисперсных фракций возра

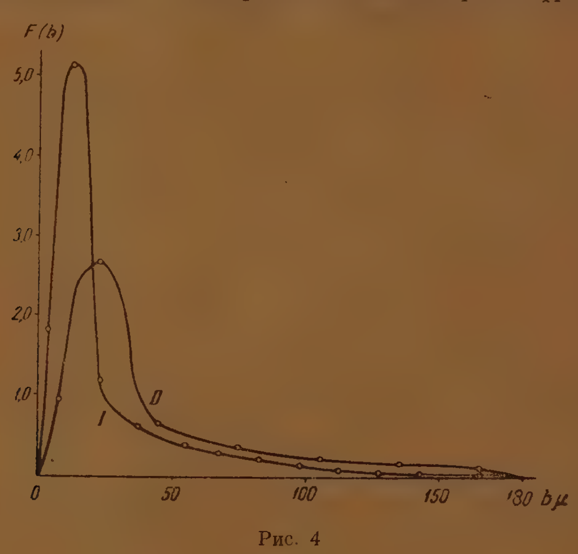


Рис. 4

стаст. Предположим, что в результате дробления получится порошок функция распределения которого по размеру частиц останется неизмен- ной. Тогда кривая распределения порошка с размером частиц от 0 до 180 μ может быть получена из кривой распределения с размером частиц от 0 до 360 μ удвоением выбранного интервала размера.

Тонкодисперсный порошок может быть получен из грубодисперсного просевом через сито, гидравлической классификацией и пр.

Если отделить все фракции порошка барита в интервале размеров от 0 до 180 μ от грубых фракций от 180 до 360 μ, то тонкодисперсный порошок будет содержать значительно меньше тонких шламмов, чем в случае дроб- ления порошка с размером частиц от 0 до 360 μ до размеров от 0 до 180 μ.

На рис. 4 построены кривые распределения порошка барита с раз- мером частиц от 0 до 180 μ, полученные методом дробления (кривая *I*) и методом классификации (кривая *II*).

Первая кривая содержит 51,92% частиц размера от 0 до 15 μ и вторая всего 14,29%.

По уравнению (1) были рассчитаны кривые зависимости от объема *V* вероятности минерализации пузырьков воздуха частицами барита, рас- пределение которых по размеру определяется кривыми *I* и *II* рис. 4.

На рис. 5 построены полученные кривые вероятности η_i (*V*) минерали- зации пузырьков воздуха частицами барита: кривая *I* рис. 5 получена для кривой распределения *I* рис. 4 и соответственно кривая *II* для кривой распределения *II*.

Передробливание порошка резко снижает его флотируемость.

По уравнению (5) были рассчитаны кривые распределения пузырьков по объему, соответствующие порошку барита с распределением, определяемым кривыми *I* и *II* рис. 4.

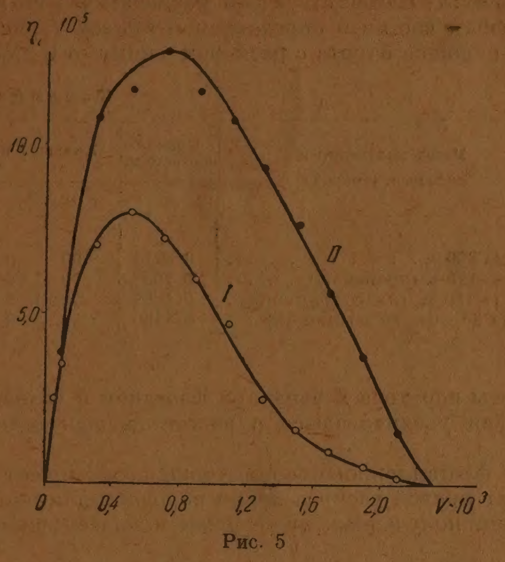


Рис. 5

На рис. 6 построены кривые $[V, F_v(V)]$, кривая *I* для порошка барита, полученного методом дробления, и кривая *II* методом отделения фракции 0—180 μ классификацией более грубодисперсного порошка. Кривая распределения пузырьков *II* содержит значительно меньше весьма малых пузырьков по сравнению с кривой *II*.

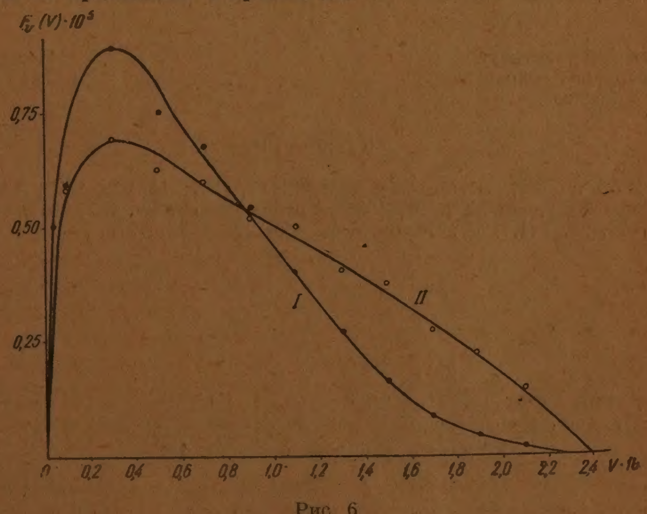


Рис. 6

По уравнению (7) были рассчитаны коэффициенты η перехода в пену порошка барита с размером частиц от 0 до 180 μ, полученного: 1) дроблением и 2) классификацией порошка с размером частиц от 0 до 360 μ. Расчет значений η проведен также для порошка барита с размером частиц от 0 до

90 μ, полученного классификацией из порошка с размером частиц от 0 до 360 μ.

Коэффициенты η перехода в пену порошков барита различной дисперсности приведены в табл. 2: они получены при распределении пузырьков воздуха по объему: 1) соответствующем размерам частиц и 2) не соответствующем размерам частиц и определяемом кривой *I* рис. 1 (кривая соответствия для порошка барита с размером частиц от 0 до 360 μ).

Таблица 2

Метод получения и дисперсн. порошка	Кривая соответств.	Кривая *I* рис. 1	
	η	q (%)	η
От 0 до 360 μ	0,0774	100	0,0774
» 0 до 180 μ (дробление)	0,1057	70	0,0336
» 0 до 180 μ (классификация)	0,1061	70	0,0667
» 0 до 90 μ (классификация)	0,1460	22	0,0237

Коэффициенты перехода в пену при флотации в условиях флотационного соответствия увеличиваются с ростом дисперсности флотируемого порошка.

В условиях флотационного соответствия коэффициент перехода в пену не зависит от кривой распределения порошка: для порошков барита с размером частиц, полученных дроблением и классификацией, они одинаковы.

При отсутствии флотационного соответствия при одном и том же использовании воздуха $q = 70\%$ коэффициент перехода в пену резко падает для порошка, полученного дроблением, и сравнительно незначительно изменяется для порошка, полученного классификацией. При одинаковом предельном размере частиц, но различных кривых распределения, флотируемость порошков твердых тел оказывается различной.

Всесоюзный институт
минерального сырья
Москва

Поступила
29.IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Волкова, Журн. физ. хим. **9**, 182, 1937; **14**, 699, 1940; ДАН, **51**, 449, 1946; Горный журнал, № 3, 1946; Acta Physico-chimica **20**, 467, 1945; **21**, 171, 563, 1105, 1946; **22**, 331, 1947; Журн. физ. хим. **20**, 1213, 1946.

Исправление к статье *Е. П. Черневой, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкого*
«Поверхностное натяжение водных растворов кислот и спиртов»
Журнал физической химии 21, 1947 г.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1403	27 сн.	Но другой ...	По другой ...

СОДЕРЖАНИЕ

Н. М. Гопштейн. I. Упрощенный метод расчета частот колебаний углеродной цепочки 3

Н. М. Гопштейн. II. Приближенное вычисление частот колебаний спиртов, эфиров и аминов 11

С. И. Рыскина. Расчет частот и интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул. II. Диметилэфир, меркаптан 21

Я. Б. Зельдович. К теории распространения пламени 27

Р. Х. Курбангалина. Предельные диаметры устойчивой детонации смеси перекиси водорода с метиловым спиртом и хлорной кислоты с этиловым спиртом 49

Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов. О величине предельного тока на вращающемся электроде 53

Д. А. Поспехов. К вопросу о связи между вязкостью и электропроводностью в растворах солей 59

В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая. О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах 69

Д. С. Каменецкая. Зависимость типа диаграмм состояния бинарных сплавов от молекулярного взаимодействия 81

А. Ф. Беляев. Температура кипения и теплота испарения некоторых вторичных взрывчатых веществ 91

А. Грановская и А. Любимов. Измерение малых давлений пара при высоких температурах. I. Давление пара висмута 103

О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова. Адсорбционные свойства и структура адсорбентов. 2. Адсорбция из растворов активным углем в широком интервале концентраций 107

З. В. Волкова. Флотируемость твердых тел и флотационное соответствие. 121

Подп. к печати 17/I 1948 г. Объем 8 печ. л. + 1 вкл. Уч.-издат. л. 13,6

А00063 Тираж 3000 экз. Заказ 3691.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1948 ГОД

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛА	Колич. номеров в год	Подписная цена на год (в руб.)	НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛА	Колич. номеров в год	Подписная цена на год (в руб.)
Автоматика и телемеханика	6	45	Изв. АН СССР, Отд. технических наук	12	180
Астрономический журнал	6	36	Изв. АН СССР, Отд. химических наук	6	63
Биохимия	6	54	Изв. АН СССР, Отд. экономики и права	6	45
Вестник АН СССР	12	96	Изв. АН СССР, Серия физическая	6	72
Вестник древней истории	4	120	Изв. АН СССР, Серия биологическая	6	72
Доклады АН СССР	36	360	Изв. Всесоюзного географического общества	6	63
Журнал аналитической химии	6	36	Коллоидный журнал	6	45
Журнал эксперимент. и теоретич. физики	12	108	Микробиология	6	54
Журнал физической химии	12	144	Математический сборник	6	90
Журнал общей биологии	6	45	Наука и Жизнь	12	36
Журнал общей химии	12	180	Почвоведение	12	72
Журнал прикладной химии	12	126	Прикладная математика и механика	6	63
Журнал технической физики	12	144	Природа	12	72
Зоологический журнал	6	54	Советское государство и право	12	108
Записки Всероссийского минерал. общ-ва	4	30	Советская этнография	4	90
Изв. АН СССР, Серия геологическая	6	90	Успехи современной биологии	6	60
Изв. АН СССР, Серия географическая и геофиз.	6	54	Успехи химии	6	48
Изв. АН СССР, Серия истории и философии	6	54	Физиологический журнал	6	72
Изв. АН СССР, Отд. литературы и языка	6	54			
Изв. АН СССР, Серия математическая	6	54			

Подписка принимается:

Во всех отделениях «Союзпечати» и магазинах «Академкнига»: в Москве — *Пушкинская, 23* и *ул. Горького, 6*; в Ленинграде — *Литейный пр., 53-а*; в Свердловске — *ул. Малышева, 58*; в Ташкенте — *ул. К. Маркса, 29*; в Киеве — *Б. Владимирская, 53.*